

Rec'd PC TO 30 JUN 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/13725

10/541213

27.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 5月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-155416
[ST. 10/C]: [JP 2003-155416]

出 願 人
Applicant(s): 富士ゼロックス株式会社

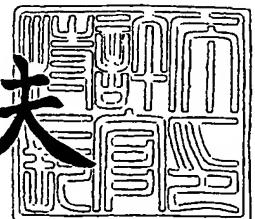
RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-01688

【提出日】 平成15年 5月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L221/3065

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 平方 昌記

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 磯崎 隆司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 岸 健太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株
式会社内

【氏名】 重松 大志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 真鍋 力

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 穴澤 一則

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 渡邊 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい
富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 清水 正昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【電話番号】 (0462)38-8516

【代理人】

【識別番号】 100087343

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100082739

【弁理士】

【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100085040

【弁理士】

【氏名又は名称】 小泉 雅裕

【選任した代理人】

【識別番号】 100108925

【弁理士】

【氏名又は名称】 青谷 一雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100114498

【弁理士】

【氏名又は名称】 井出 哲郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100120710

【弁理士】

【氏名又は名称】 片岡 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110733

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳥野 正司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012058

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004814

【包括委任状番号】 9004812

【包括委任状番号】 9004813

【包括委任状番号】 9700092

【包括委任状番号】 0000602

【包括委任状番号】 0202861

【包括委任状番号】 0215435

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法、並びに、カーボンナノチューブ転写体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体の表面に、少なくとも、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層が、任意のパターンで形成されてなることを特徴とするカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 2】 前記カーボンナノチューブ構造体層が、官能基を有するカーボンナノチューブおよび前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を硬化させることにより、前記カーボンナノチューブが有する前記官能基と前記架橋剤とを架橋反応させて架橋部位が形成されてなることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 3】 前記架橋剤が、非自己重合性の架橋剤であることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 4】 前記架橋部位が、前記官能基の架橋反応後に残存する残基同士を、炭化水素を骨格とする連結基により連結した架橋構造であることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 5】 前記連結基が、2～10個の炭素を有する炭化水素を骨格とすることを特徴とする請求項 4 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 6】 前記官能基が、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ （Rは、置換または未置換の炭化水素基）、 $-COX$ （Xはハロゲン原子）、 $-NH_2$ および $-NCO$ からなる群より選ばれる少なくとも1つの基であり、前記架橋剤が、選択された前記官能基と架橋反応を起こし得る架橋剤であることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 7】 前記架橋剤が、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1つの架橋剤であり、前記官能基が、選択された前記架橋剤と架橋反応を起こし得る官能基であることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 8】 前記官能基が、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-COX$ (X はハロゲン原子)、 $-NH_2$ および $-NCO$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの基であり、

前記架橋剤が、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 つの架橋剤であり、

前記官能基と前記架橋剤とが、相互に架橋反応を起こし得る組み合わせとなるようにそれぞれ選択されたことを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 9】 前記官能基が、 $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)であることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 10】 前記架橋剤が、ポリオールであることを特徴とする請求項 9 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 11】 前記架橋剤が、グリセリンおよび／またはエチレングリコールであることを特徴とする請求項 9 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 12】 前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位が、 $-COO(CH_2)_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CHOHCH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH(OCO-)CH_2OH$ および $-COOCH_2CH(OCO-)CH_2OCO-$ からなる群より選ばれるいずれかの化学構造であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 13】 前記任意のパターンの少なくとも一部が、電気部品を構成するパターンであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 14】 前記任意のパターンの少なくとも一部が、電気配線を構成するパターンであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 15】 前記複数のカーボンナノチューブが、マルチウォールカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 14 に記載のカーボンナノチューブ

ープデバイス。

【請求項 16】 さらに、電気配線を構成するパターンで形成された前記カーボンナノチューブ構造体層に、他の電気部品が接続されてなることを特徴とする請求項 14 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 17】 前記基体が、可撓性ないし柔軟性を有することを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 18】 基体の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を塗布する塗布工程と、塗布後の前記溶液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程と、前記カーボンナノチューブ構造体層を所望のデバイスに応じたパターンにパターニングするパターニング工程と、を含むことを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 19】 前記架橋剤が、非自己重合性の架橋剤であることを特徴とする請求項 18 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 20】 前記パターニング工程が、前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする工程であることを特徴とする請求項 18 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 21】 前記パターニング工程が、前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行うことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含むことを特徴とする請求項 18 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 2 2】 前記除去工程において、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、酸素分子のラジカルを照射することを特徴とする請求項 2 1 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 2 3】 酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に照射するラジカルとして用いることを特徴とする請求項 2 1 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 2 4】 前記パターニング工程が、除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられた前記レジスト層を剥離するレジスト層剥離工程を含むことを特徴とする請求項 2 1 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 2 5】 前記レジスト層が、樹脂層であることを特徴とする請求項 2 1 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 2 6】 前記パターニング工程が、前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする工程であることを特徴とする請求項 1 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 2 7】 前記パターニング工程が、
前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、
前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、
を含むことを特徴とする請求項 1 8 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 2 8】 前記官能基が、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ (R は、

置換または未置換の炭化水素基)、 $-COX$ (X はハロゲン原子)、 $-NH_2$ および $-NCO$ からなる群より選ばれる少なくとも1つの基であり、前記架橋剤が、選択された前記官能基と架橋反応を起こし得る架橋剤であることを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項29】 前記架橋剤が、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1つの架橋剤であり、前記官能基が、選択された前記架橋剤と架橋反応を起こし得る官能基であることを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項30】 前記官能基が、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-COX$ (X はハロゲン原子)、 $-NH_2$ および $-NCO$ からなる群より選ばれる少なくとも1つの基であり、

前記架橋剤が、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1つの架橋剤であり、

前記官能基と前記架橋剤とが、相互に架橋反応を起こし得る組み合わせとなるようにそれぞれ選択されたことを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項31】 前記官能基が、 $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)であることを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項32】 前記架橋剤が、ポリオールであることを特徴とする請求項31に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項33】 前記架橋剤が、グリセリンおよび／またはエチレングリコールであることを特徴とする請求項31に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項34】 前記溶液が、さらに溶剤を含むことを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項35】 前記架橋剤が、溶剤を兼ねることを特徴とする請求項34

に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 36】 前記基体として、可撓性ないし柔軟性を有する基板を用いることを特徴とする請求項 18 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 37】 仮基板の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を塗布する塗布工程と、

塗布後の前記溶液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程と、

前記カーボンナノチューブ構造体層を所望のデバイスに応じたパターンにパターンニングするパターンニング工程と、

パターンニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層を、基体に転写する転写工程と、

を含むことを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 38】 前記基体として、可撓性ないし柔軟性を有する基板を用いることを特徴とする請求項 37 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 39】 前記転写工程の後、前記基体表面に転写されたパターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層を、前記基体とともに第 2 の基体に固定するパターン固定工程を備えることを特徴とする請求項 37 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 40】 前記転写工程が、前記仮基板表面のパターンニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層を一旦中間転写体表面に転写し、該中間転写体表面に転写された前記カーボンナノチューブ構造体層を前記基体に転写する工程であることを特徴とする請求項 37 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 41】 前記架橋工程が、塗布後の前記溶液を硬化するために、前記仮基板表面に形成された前記カーボンナノチューブ構造体層を、前記仮基板の融点よりも低く、前記基体の融点ないしガラス転移点以上で加熱する工程を含む

ことを特徴とする請求項 37 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 42】 前記架橋工程が、塗布後の前記溶液を硬化するために、前記仮基板表面に形成された前記カーボンナノチューブ構造体層を、前記仮基板の融点よりも低く、前記中間転写体の融点ないしガラス転移点以上で加熱する工程を含むことを特徴とする請求項 40 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 43】 前記パターンニング工程が、前記仮基板表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターンニングする工程であることを特徴とする請求項 37 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 44】 前記パターンニング工程で行うドライエッチングに対して、前記基体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有することを特徴とする請求項 43 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 45】 前記パターンニング工程が、前記仮基板表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターンニングする工程であり、前記パターンニング工程で行うドライエッチングに対して、前記中間転写体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有することを特徴とする請求項 40 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 46】 前記パターンニング工程が、
前記仮基板表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、
前記仮基板の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、

を含むことを特徴とする請求項 37 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 47】 前記パターニング工程で用いるエッチング液に対して、前記基体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有することを特徴とする請求項 46 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 48】 前記パターニング工程が、
前記仮基板表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、
前記仮基板の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、
を含み、前記パターニング工程で用いるエッチング液に対して、前記中間転写体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有することを特徴とする請求項 37 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 49】 仮基板の表面に、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層が担持されてなり、基体に対して所望のデバイスに応じたパターンの前記カーボンナノチューブ構造体層を転写するためのカーボンナノチューブ転写体であって、

前記基体に前記カーボンナノチューブ構造体層を転写した際に、前記仮基板が、前記基体から除去されることを特徴とするカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 50】 前記カーボンナノチューブ構造体層が、官能基を有するカーボンナノチューブおよび前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を硬化させることにより、前記カーボンナノチューブが有する前記官能基と前記架橋剤とを架橋反応させて架橋部位が形成されてなり、前記架橋剤が、非自己重合性の架橋剤であることを特徴とする請求項 49 に記載のカーボンナノチューブ転写体。

【請求項 51】 前記仮基板が、可撓性ないし柔軟性を有する基板であることを特徴とする請求項 49 に記載のカーボンナノチューブ転写体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種電気部品や電気素子、あるいはカーボンナノチューブの強靱性や熱伝導性その他の特性を利用した各種構造体として有用なカーボンナノチューブデバイスと、その製造方法、並びに、カーボンナノチューブデバイスの製造を容易にするカーボンナノチューブ転写体に関する。特に、各種電気配線あるいは電気部品にカーボンナノチューブを用い、極めて微細で電気特性に優れたカーボンナノチューブデバイスと、その製造方法、並びに、カーボンナノチューブ転写体に関する。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献1】

特表 2002-503204 号公報

【特許文献2】

特開 2002-234000 号公報

【非特許文献1】

イー・エス・スノー (E. S. Snow)、ジェー・ピー・ノヴァク (J. P. Novak)、ピー・エム・キャンベル (P. M. Campbell)、ディー・パーク (D. Park) 著、「ランダム ネットワークス オブ カーボンナノチューブズ アズ アン エレクトロニック マテリアル (Random networks of carbon nanotubes as an electronic material)」、「アプライド フィジックス レターズ (APPLIED PHYSICS LETTERS)」（米国）、2003年、Vol. 82, No. 13, p. 2145～p. 2147。

【0003】

カーボンナノチューブ (CNT) は、その特異な形状や特性ゆえに、様々な応用が考えられている。カーボンナノチューブの形状は炭素原子の六員環で構成されるグラフェンシートを巻いた1次元性を有する筒状であり、グラフェンシートが1枚の構造のカーボンナノチューブを単層ナノチューブ (SWNT)、多層の場合を多層ナノチューブ (MWNT) と呼ぶ。SWNTは直径約1nm、多層カ

ーボンナノチューブは数十 nm 程度であり、従来のカーボンファイバーと呼ばれる物よりも極めて細い。

【 0 0 0 4 】

また、カーボンナノチューブは、マイクロメートルオーダーの長さを有し、直径とのアスペクト比が非常に大きいことが特徴的である。さらに、カーボンナノチューブは炭素原子の六員環の配列が螺旋構造をとることから、金属性と半導体性の両方の性質を有するという、極めて希有な特性を有する物質である。加えて、カーボンナノチューブの電気伝導性は極めて高く、電流密度に換算すると $100 \text{ MA} / \text{cm}^2$ 以上の電流を流すことができる。

【 0 0 0 5 】

カーボンナノチューブは、電気的特性だけではなく、機械的性質についても優れた点を有する。すなわち、炭素原子のみで構成されているため、非常に軽量であるにもかかわらず、 1 TPa を越えるヤング率を有し、極めて強靱である。また、ケージ物質であるために弾力性・復元性にも富んでいる。このように、カーボンナノチューブは様々な優れた性質を有するため、工業材料として、極めて魅力的な物質である。

【 0 0 0 6 】

これまでに、カーボンナノチューブの優れた特性を利用した応用研究が数多く行われている。樹脂の強化や伝導性複合材料としてカーボンナノチューブを添加したり、走査プローブ顕微鏡の探針として利用されたりしている。また、微小電子源として、電界放出型電子素子やフラットディスプレイとしてカーボンナノチューブが利用され、さらに水素貯蔵への応用が進められている。

【 0 0 0 7 】

このように、カーボンナノチューブは、種々の応用が考えられるが、特に電子材料・電子デバイスとしての応用が注目を浴びている。既にダイオードやトランジスタなどの電子デバイスの試作が行われており、現在のシリコン半導体に代わるものとして期待されている。上記のようなカーボンナノチューブを使用した電子デバイスを集積化し実用化するためには、ナノメートルサイズの配線が必要となるが、現在の配線材料としては、金属が一般的である。ところが、金属配線で

ナノメートルサイズの配線を実現するには、物理的な限界がある。

【0008】

また、金属配線はマイグレーションという問題も抱えている。すなわち、現在の半導体デバイスに使用されている金属配線（金、銅、アルミなど）は多結晶構造であり、その構造では結晶粒ごとに配向が異なるため、粒界に欠陥が多く存在し、そこに捕らえられている金属原子には原子間結合の脆弱なものがある。これら構造的要因のため、電流密度もしくは熱応力などが、ある許容範囲を超えて作用すると、結合の弱い金属原子が移動しはじめ、金属原子の欠如した部分（ボイド）が形成、成長するために、配線抵抗上昇や断線といった問題が発生する（この現象が「マイグレーション」と称される）。

【0009】

一方、カーボンナノチューブの構造は、既述の如くグラフェンシートを巻いたものであり、粒界というものが存在しないため、マイグレーションが発生しないと考えられている。実際、塚越一仁、青柳克信著、応用物理 Vol. 72, p. 333 (2003) には、直径10nmのカーボンナノチューブに0.4mAの電流を安定して流すことが可能であることが示されている。これは銅配線のマイグレーション許容値よりも2桁以上も大きい値である。従って、カーボンナノチューブは、配線材料として極めて有望な材料といえる。

【0010】

しかしながら、カーボンナノチューブを実際に配線することは極めて困難である。現在、カーボンナノチューブを配線する技術がいくつか試みられている。

1つ目は、走査型電子顕微鏡内において、マニピュレータを用いて1本または数本のカーボンナノチューブをピックアップし、所望の位置に配置する技術である。変形例として、プローブ顕微鏡を用いて、カーボンナノチューブを配置させる技術もある。しかし、この技術は多くの時間と労力を必要とし、基礎的研究には向いているが、実用的ではない。

【0011】

2つ目は、電気泳動法を用いて、カーボンナノチューブを一定の方向に配向させる技術である。この方法は、一方向ならば配線できる可能性があるが、複数方

向の配線を行うことは難しく、現実的ではない。

【0012】

3つ目は、化学気相成長法（CVD法）を用いる技術である。CVD法は、原料として炭素を含むアセチレンガスやメタンガス等を用い、原料ガスの化学分解反応により、カーボンナノチューブを生成する方法である。H. Dai, J. Kong, C. Zhou, N. Franklin, T. Tombler, A. Cassell, S. Fan, M. Chapline, J. Phys. Chem. 103, p. 11246-11255(1999)には、半導体プロセスによって、ポーラスシリコン基板上にカーボンナノチューブの生成に必要な触媒金属のパターニングを行い、そこに原料ガスを流すことにより、カーボンナノチューブを生成させる技術が開示されている。しかし、この方法では、カーボンナノチューブは基板に対して垂直方向にのみ成長する。

【0013】

さらに、Cassell, N. Franklin, T. Tombler, E. Chan, J. Han, H. Dai, J. Am. Chem. Soc. 121, 7975-7976(1999)には、基板と水平方向にカーボンナノチューブを配線する方法が開示されている。すなわち、基板上にSiピラーを作製し、そのピラーの頂上部に触媒を載せ、メタンガスを流すことにより、ピラー間にカーボンナノチューブを橋渡しする技術である。この技術による方法では、確かに水平方向の配線を可能にはしたが、架橋の確率は非常に低く、任意の位置に配線することは依然として困難であった。

以上のように、カーボンナノチューブを1本または数本の単位で配線する技術は、未だ開発途中段階である。

【0014】

一方、カーボンナノチューブを膜にして、配線やパターニングを行う方法が開発されている。例えば、これまでに、スクリーン印刷法やフォトリソグラフィー技術を用いて、カーボンナノチューブのパターン形成がされている。これらの技術は、1度に広い面積にパターン形成することに優れており、電界放出型ディスプレイ（FED）の電子源のパターニングとして用いられている。しかし、これらの方法は、カーボンナノチューブを溶媒に単に分散させて塗布したり、バインダーを混ぜて塗布したりしているため、機械的強度や電氣的な導電性といった性

能面で不十分であり、そのまま、電極や電気回路として使用することは困難である。

【0015】

特許文献1には、官能化されたカーボンナノチューブを用いて3次元構造のカーボンナノチューブを形成することが可能である旨開示されている。しかし、当該文献には、単にクロマトグラフィのフローセル電極として用いるべく、多孔性で通過物質の分離吸着のための官能基を結合させたカーボンナノチューブを金属メッシュ上に堆積させて多孔質化して利用するものや、アルミニウムやシリカのアルコキシド（当該アルコキシド自体は、絶縁物となる。）を架橋剤として用いてカーボンナノチューブ同士を結合させるものが開示されている。

【0016】

当該文献における前者の例では、得られる配線等は、カーボンナノチューブの単なる堆積物であって、さらに形状も容器の内面形状にしかなり得ない。また、このようなカーボンナノチューブ堆積物を加工しようとする、加工時にカーボンナノチューブが飛散してしまい所望の形状に加工することはできない。

【0017】

一方、当該文献における後者の例では、アルコキシドを用いて架橋する場合、アルコキシド同士が複雑な架橋構造を形成するためカーボンナノチューブ同士を密に配置させることが困難で、化学的に結合しているとはいえども、アルコキシドの残基が多重に絡み合った中にカーボンナノチューブが孤立して分散している状態となってしまう。例えば、アルミニウムトリブトキシドを架橋剤として用いる場合でいえば、あるカーボンナノチューブ間は1つのアルミニウム構造単位（ $-O-Al-O-$ ）を介して結合されたとしても、別の箇所では数個や数十個のアルミニウム構造単位が鎖状になって結合した状態となり、カーボンナノチューブ同士の架橋部分でのカーボンナノチューブ間の距離がばらつく。このため、全体として大きいサイズの構造体であれば特性は均一化されていくものの、小さいサイズになるほど特性がばらつき、カーボンナノチューブ自体が有している優れた特性が偶発的にしか得られなくなる等の不具合が生ずる可能性がある。このように、アルコキシドを用いて架橋させ網目状に連結されたカーボンナノチューブ

構造体は、カーボンナノチューブ固有の特性を発揮させたまま、微細化、小型化、小サイズ化するには不向きであり、電氣的な利用に限らず一般的な利用にも制約があった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを課題とする。詳しくは、本発明の目的は、カーボンナノチューブの電氣的あるいは物理的な各種特性を効果的に生じさせることが可能なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法、並びに、カーボンナノチューブデバイスの製造を容易にするカーボンナノチューブ転写体を提供することにある。特に、本発明の目的は、基板等の基体表面に、微細でかつ任意の形状に金属配線や電気部品を配置することが可能なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法、並びに、カーボンナノチューブ転写体を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明のカーボンナノチューブデバイスは、基体の表面に、少なくとも、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層が、任意のパターンで形成されてなることを特徴とする。

【0020】

本発明のカーボンナノチューブデバイスは、基体の表面に、複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して網目構造の状態となったカーボンナノチューブ構造体層が、任意のパターンで形成されているので、単なるカーボンナノチューブの分散膜のように、カーボンナノチューブ同士の接触状態並びに配置状態が不安定になることがなく、電子やホールの高い伝送特性といった電氣的特性や、熱伝導、強靱性といった物理的特性、その他光吸収特性等カーボンナノチューブに特有の性質を安定して発揮することができる。

【0021】

ここで、カーボンナノチューブデバイスとは、カーボンナノチューブの有する

特性を利用するデバイス全体を指すものであって、例えば電気的特性を利用する電気・電子デバイスや、機械的特性を利用する機械デバイス、光吸収特性を利用する光デバイス等の他、さらに、物理的特性を利用する構造体を包含するものである。

【0022】

前記カーボンナノチューブ構造体層は、官能基を有するカーボンナノチューブおよび前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を硬化させることにより、前記カーボンナノチューブが有する前記官能基と前記架橋剤とを架橋反応させて架橋部位が形成されてなるものであることが好ましい。このとき、前記架橋剤としては、非自己重合性の架橋剤であることが好ましい。

【0023】

前記カーボンナノチューブ構造体層を、このように溶液硬化により形成すると、前記カーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位は、前記官能基の架橋反応後に残存する残基同士を、前記架橋剤の架橋反応後に残存する残基である連結基で連結した架橋構造となっている。

【0024】

前記架橋剤の特性として、それら同士が重合反応をするような性質（自己重合性）を有すると、当該架橋剤自身が2つ以上連結した重合体を前記連結基が含む状態となってしまう場合があり、カーボンナノチューブ相互の間隔を、使用した架橋剤の残基のサイズに制御することができるため、所望のカーボンナノチューブのネットワーク構造を高い再現性で得られるようになる。さらに架橋剤の残基のサイズを小さくすれば、電氣的にも物理的にも極めて近接した状態に、カーボンナノチューブ相互の間隔を構成することができる。

【0025】

したがって、前記架橋剤が非自己重合性であれば、本発明における前記カーボンナノチューブ構造体層を、カーボンナノチューブ自身が有する電気特性ないし物理的特性を極めて高い次元で発揮することができるものとすることができる。

本発明において「自己重合性」とは、架橋剤同士が、水分等他の成分の存在の下、あるいは他の成分の存在なしに、相互に重合反応を生じ得る性質をいい、「

非自己重合性」とは、そのような性質を有しないことを言う。

【0026】

なお、前記架橋剤として非自己重合性のものを選択すれば、本発明の塗布膜におけるカーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位が、主として同一の架橋構造となる。また、前記連結基としては、炭化水素を骨格とするものが好ましく、その炭素数としては2～10個とすることが好ましい。この炭素数を少なくすることで、架橋部位の長さが短くなり、カーボンナノチューブ相互の間隙をカーボンナノチューブ自体の長さと比較して十分に近接させることができ、実質的にカーボンナノチューブのみから構成される網目構造のカーボンナノチューブ構造体層を得ることができる。このため、前記カーボンナノチューブ構造体層全体として、カーボンナノチューブの特性（電気伝導、熱伝導、強靱性、光吸収特性等）を有効に発揮させることが可能となり、所定形状に加工した場合であっても、これらの特性をばらつきが少なく効果的に活用することができる。

【0027】

前記官能基としては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）、 $-COX$ （ X はハロゲン原子）、 $-NH_2$ および $-NCO$ を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの基を選択することが好ましく、その場合、前記架橋剤として、選択された前記官能基と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0028】

また、好ましい前記架橋剤としては、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートを挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの架橋剤を選択することが好ましく、その場合、前記官能基として、選択された前記架橋剤と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0029】

上記好ましい前記官能基として例示された群、および、上記好ましい前記架橋剤として例示された群より、それぞれ少なくとも1つの官能基および架橋剤を、相互に架橋反応を起こし得る組み合わせとなるように選択することが好ましい。

【0030】

前記官能基としては、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）を特に好適なものとして挙げることができる。カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入することは、比較的容易であり、しかも得られる物質（カーボンナノチューブカルボン酸）は、反応性に富むため、その後エステル化して官能基を $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）とすることは比較的容易である。この官能基は架橋反応しやすく、塗布膜形成に適している。

【0031】

また、当該官能基に対応する前記架橋剤として、ポリオールを挙げることができる。ポリオールは、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）との反応により硬化し、容易に強固な架橋体を形成する。ポリオールの中でも、グリセリンやエチレングリコールは、上記官能基との反応性が良好であることは勿論、それ自体生分解性が高く、環境に対する負荷が小さい。

【0032】

前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位は、前記官能基が $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）であり、前記架橋剤としてエチレングリコールを用いた場合、 $-COO(CH_2)_2OCO-$ となり、前記架橋剤としてグリセリンを用いた場合、 OH 基2つが架橋に寄与すれば $-COOCH_2CHOHCH_2OCO-$ あるいは $-COOCH_2CH(OCO-)CH_2OH$ となり、 OH 基3つが架橋に寄与すれば $-COOCH_2CH(OCO-)CH_2OCO-$ となる。架橋部位の化学構造は上記4つからなる群より選ばれるいずれかの化学構造であっても構わない。

【0033】

本発明のカーボンナノチューブデバイスは、前記任意のパターンの少なくとも一部を所望の目的に適った構成、例えば下記①～③の構成とすることで、各種電気部品や電気素子として使用可能なデバイスとすることができる。

①前記任意のパターンの少なくとも一部を、電気部品を構成するパターンとすることができる。例えば、電界効果トランジスタのゲート電極となるパターンとして、他をカーボンナノチューブあるいは他の部材で構成することにより、電界

効果トランジスタを得ることができる。

【0034】

②前記任意のパターンの少なくとも一部が、電気配線を構成するパターンとすることができる。例えば、特定の電気回路の配線となるパターンとして、プリント基板を得て、表面の前記カーボンナノチューブ構造体層に、カーボンナノチューブによる、あるいは他の電気部品を接続することで、多様な電気デバイスを得ることができる。

【0035】

②の態様の場合には、前記複数のカーボンナノチューブとしては、電気伝導性の高いマルチウォールカーボンナノチューブであることが、配線による抵抗損失を抑えることができるため好ましい。

【0036】

前記基体としては、可撓性ないし柔軟性を有するものとすることもできる。前記基体が可撓性ないし柔軟性を有せば、本発明のカーボンナノチューブデバイスの使用態様に応じて、前記基体を変形させて用いることができ、同時にカーボンナノチューブの持つ柔軟且つ強靱な特性により、基体の変形に伴う断線により性能劣化が生じる虞の低いデバイスとすることができる。

なお、本発明において「可撓性ないし柔軟性」という場合には、材料自身が撓んだり、折れ曲がったり等、元の形状が変形し得る性質のことを指し、「可撓性」と「柔軟性」とを明確に分ける意義は無い。

【0037】

一方、本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法は、基体の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を塗布する塗布工程と、

塗布後の前記溶液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程と、

前記カーボンナノチューブ構造体層を所望のデバイスに応じたパターンにパターンニングするパターンニング工程と、
を含むことを特徴とする。

【0038】

従来、カーボンナノチューブを寄せ集めて相互に接触させることで、カーボンナノチューブ間の相互作用の効果を狙った構造体は、樹脂などで封止するなどしなければカーボンナノチューブの集積物が飛散してしまいパターニングすることができなかった。また、樹脂で封止する際には樹脂の塗布により、パターニングをする以前にカーボンナノチューブが流動してしまうとともに、カーボンナノチューブ相互の接触部位の間に樹脂が流入するため接続が失われてしまい、結局カーボンナノチューブデバイスとしての特性を利用することができなかった。

【0039】

また、予め樹脂溶液中にカーボンナノチューブを分散させた分散液を塗布した場合には、カーボンナノチューブの濃度をかなり高くしない限り、カーボンナノチューブ相互の接触による接続を達成することができず、これもパターニングする以前の問題であった。

【0040】

本発明においては、まず基体の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液（以下、単に「架橋塗布液」という場合がある。）を塗布する塗布工程で、基体の全面あるいはその表面の一部に、架橋塗布液による塗布膜を形成する。そして、続く架橋工程で、この塗布後による塗布膜を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する。この2つの工程を経ることで、前記基体表面において、カーボンナノチューブ構造体層の構造自体を安定化させる。

【0041】

その後パターニング工程において、前記カーボンナノチューブ構造体層を所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする。この段階では既に上記架橋工程でカーボンナノチューブ構造体層の構造自体が安定化しており、この状態でパターニングをするため、パターニング工程においてカーボンナノチューブが飛散してしまうといった不具合が生じる懸念が無く、所望のデバイスに応じたパターンにパターニングすることが可能となる。また、カーボンナノチューブ構造体層

の膜自体が構造化しているので、確実にカーボンナノチューブ相互間の接続が確保され、カーボンナノチューブの特性を利用した、カーボンナノチューブデバイスを形成することができるようになる。

【0042】

本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法においては、前記架橋剤として、非自己重合性の架橋剤を用いることが好ましい。前記架橋剤として自己重合性の架橋剤を用い、架橋工程における架橋反応中あるいはそれ以前に、架橋剤同士が相互に重合反応を起こしてしまうと、架橋剤同士の結合が巨大化・長大化し、必然的にこれらに結合するカーボンナノチューブ相互の間隙自体が大きく離間してしまう。このとき、架橋剤同士の自己重合性による反応の程度を制御することは事実上困難であるため、カーボンナノチューブ相互間の架橋構造が、架橋剤同士の重合状態のばらつきに応じて、ばらついてしまう。

【0043】

しかし、非自己重合性の架橋剤を用いれば、少なくとも架橋工程ないしそれ以前に架橋剤同士が相互に重合することがなく、カーボンナノチューブ相互の間の架橋部位には、前記官能基の架橋反応後に残存する残基同士の間に、架橋剤の1つの架橋反応による残基だけが連結基として介在することとなる。この結果、得られるカーボンナノチューブ構造体層は、全体として特性が均一化され、この層をパターニング工程でパターニングした場合にも、パターニング後のカーボンナノチューブ構造体層の特性ばらつきを大きく低減することができる。

【0044】

また、前記架橋剤同士が架橋しなければ、複数種類の非自己重合性の架橋剤を混合して、カーボンナノチューブ間を複数種類の架橋剤で架橋させても、カーボンナノチューブ間の間隔を制御することができるので、同様のばらつき低減の効果をを得ることができる。一方、段階的に異なる架橋剤を用いて架橋させる場合には、最初の架橋段階で非自己重合性の架橋剤を用いて架橋すればカーボンナノチューブの網目構造の骨格はカーボンナノチューブ間の距離が制御された状態で出来上がっているため、後の架橋工程で自己重合性の架橋剤もしくは最初の架橋剤（もしくはその残基）に架橋する架橋剤を用いてもよい。

【0045】

前記パターニング工程としては、以下AおよびBの2つの態様を挙げることができる。

A：前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする工程である態様。

【0046】

前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする操作としては、前記パターニング工程がさらに、前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層（好ましくは、樹脂層）を設けるレジスト層形成工程と、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行う（好ましくは、酸素分子のラジカルを照射。当該酸素分子のラジカルは、酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを利用することができる。）ことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、の2つの工程に分かれている態様が挙げられる。この場合、除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられた前記レジスト層を剥離するレジスト層剥離工程を含むことで、パターニングされたカーボンナノチューブ構造体層を表出させることができる。

【0047】

またこの態様においては、その他、前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする操作としては、前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする態様が挙げられる。

【0048】

B：前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボ

ンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、
前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、
を含む工程である態様。

【0049】

本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法において、前記官能基としては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）、 $-COX$ （ X はハロゲン原子）、 $-NH_2$ および $-NCO$ を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの基を選択することが好ましく、その場合、前記架橋剤として、選択された前記官能基と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0050】

また、好ましい前記架橋剤としては、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートを挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの架橋剤を選択することが好ましく、その場合、前記官能基として、選択された前記架橋剤と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0051】

上記好ましい前記官能基として例示された群、および、上記好ましい前記架橋剤として例示された群より、それぞれ少なくとも1つの官能基および架橋剤を、相互に架橋反応を起こし得る組み合わせとなるように選択することが好ましい。

【0052】

前記官能基としては、 $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）を特に好適なものとして挙げることができる。カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入することは、比較的容易であり、しかも得られる物質（カーボンナノチューブカルボン酸）は、反応性に富むため、その後エステル化して官能基を $-COOR$ （ R は、置換または未置換の炭化水素基）とすることは比較的容易である。この官能基は架橋反応しやすく、塗布膜形成に適している。

【0053】

また、当該官能基に対応する前記架橋剤として、ポリオールを挙げることができる。ポリオールは、 $-COOR$ （Rは、置換または未置換の炭化水素基）との反応により硬化し、容易に強固な架橋体を形成する。ポリオールの中でも、グリセリンやエチレングリコールは、上記官能基との反応性が良好であることは勿論、それ自体生分解性が高く、環境に対する負荷が小さい。

【0054】

本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法においては、前記塗布工程で使用する前記溶液に、さらに溶剤を含ませることができ、前記架橋剤の種類によっては、当該架橋剤が、その溶剤を兼ねることも可能である。

【0055】

なお、本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法においては、本発明のカーボンナノチューブデバイスの項でも説明した通り、前記基体としては、可撓性ないし柔軟性を有するものとすることもできる。前記基体が可撓性ないし柔軟性を有せば、得られるカーボンナノチューブデバイスの使用態様に応じて、前記基体を変形させて用いることができる。

【0056】

本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の有用な応用例として、仮基板の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を塗布する塗布工程と、

塗布後の前記溶液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程と、

前記カーボンナノチューブ構造体層を所望のデバイスに応じたパターンにパターンニングするパターンニング工程と、

パターンニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層を、基体に転写する転写工程と、

を含むことを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法を挙げることができる。

【0057】

当該応用例では、既述のカーボンナノチューブデバイスの製造方法において、基体となっている部分が仮基板となっており、仮基板の表面に一旦カーボンナノチューブ構造体層をパターニングした後、最終的に所望とする基体に転写するものである。

【0058】

なお、本発明においては、パターニングされたカーボンナノチューブ構造体層の形成される対象を「基体」との用語を用いて表現することとする。したがって、上記応用例のように一時的に（仮に）パターニングされたカーボンナノチューブ構造体層を形成する対象は「仮基板」の語を用いている。

【0059】

さらに、前記転写工程で転写される対象である基体へは、必ずしも仮基板から直接、パターニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層が転写される態様だけに限らず、パターニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層を仮基板上から中間的な転写体（中間転写体）表面に一旦転写し、それを基体に再転写する場合も含まれる。

【0060】

前記仮基板として剛体（rigid）な基板を用い、前記基体として、可撓性ないし柔軟性を有する基板を用いた場合、当該応用例のカーボンナノチューブデバイスの製造方法は特に有効である。あるいは、転写工程において、中間転写体として可撓性ないし柔軟性を有する転写体に転写したのち、所望の表面形状を有する、もしくは変形（可撓性、弾性、折り曲げ等）する基体上にパターニングされたカーボンナノチューブ構造体層を転写してもよい。

【0061】

上記本発明の応用例は、前記架橋工程が、塗布後の前記溶液を硬化するために、前記仮基板表面に形成された前記カーボンナノチューブ構造体層を、前記仮基板の融点よりも低く、前記基体（中間転写体を用いる場合は当該中間転写体）の融点ないしガラス転移点以上で加熱する工程を含む場合に有効である。すなわち、カーボンナノチューブ構造体層を形成したい基体が、融点ないしガラス転移点の低い材料からなる場合でも、上記本発明の応用例を適用して、仮基板として融

点の高いものを用いれば、該仮基板の融点よりも低く、前記基体の融点ないしガラス転移点以上の温度で前記架橋工程における加熱を施すことができ、適切に本発明のカーボンナノチューブデバイスを製造することができる。

【0062】

上記本発明の応用例は、前記パターニング工程として、前記仮基板表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする工程を採用することができる。

【0063】

このとき特に、上記本発明の応用例は、前記パターニング工程で照射するガス分子のラジカルまたはイオンに対して、前記基体（中間転写体を用いる場合は当該中間転写体）は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有する場合に有効である。すなわち、カーボンナノチューブ構造体層を形成したい基体が、前記パターニング工程で行うドライエッチングに対して耐性を有しない材料からなる場合でも、上記本発明の応用例を適用して、仮基板としてドライエッチングに対して耐性を有する材料のものを用いれば、ドライエッチングの操作を問題なく行うことができ、適切に本発明のカーボンナノチューブデバイスを製造することができる。

【0064】

さらに上記本発明の応用例は、前記パターニング工程として、前記仮基板表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、前記仮基板の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含むものとすることができる。

【0065】

このとき特に、上記本発明の応用例は、前記パターニング工程で用いるエッチング液に対して、前記基体（中間転写体を用いる場合は当該中間転写体）は耐性

を有しないが、前記仮基板は耐性を有する場合に有効である。すなわち、カーボンナノチューブ構造体層を形成したい基体が、前記パターンニング工程で用いるエッチング液に対して耐性を有しない材料からなる場合でも、上記本発明の応用例を適用して、仮基板として前記エッチング液に対して耐性を有する材料のものを利用すれば、前記エッチング液を問題なく使用することができ、適切に本発明のカーボンナノチューブデバイスを製造することができる。

【0066】

さらに、上記本発明の応用例に用いる本発明のカーボンナノチューブ転写体は、仮基板の表面に、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層が担持されてなり、基体に対して所望のデバイスに応じたパターンに前記カーボンナノチューブ構造体層を転写するためのカーボンナノチューブ転写体であって、

前記基体に前記カーボンナノチューブ構造体層を転写した際に、前記仮基板が、前記基体から除去されることを特徴とする。

【0067】

カーボンナノチューブデバイスを製造するに際し、網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を仮基板表面に形成しておき、これを所望のデバイスに応じてパターンニングされた状態でデバイスの一部となる基体上に転写し、仮基板を除去することで、上記本発明のカーボンナノチューブ転写体を利用することができる。当該カーボンナノチューブ転写体を利用することで、架橋反応工程を基体表面で実施しなくとも容易にカーボンナノチューブデバイスを製造することが可能となる。あるいは、架橋された状態でカーボンナノチューブが仮基板上に担持されているので取り扱いも極めて容易である。

なお、前記仮基板を除去する方法としては、物理的な剥離、化学的に分解、焼失、熔融、昇華、溶解させる等の方法がある。

【0068】

また、本発明の応用例では、所望のデバイスに応じたパターンにパターンニングする工程は、微細なパターンニングを必要とする場合には仮基板上で先に述べたエッチング等の方法によりパターンニングを予め行っておくことが好ましいが、その

他の方法として、仮基板ごとカーボンナノチューブ構造体層を所望のデバイスに応じたパターンに切断し、基体へ貼付け後、仮基板を除去する方法を採用することもできる。いずれの方法で得られたものであっても、カーボンナノチューブ同士が架橋して網目構造を形成しているため、相互の接続が確実に形成されるとともに、カーボンナノチューブの持つ強靱かつ柔軟な性質から、各種形状の基体の表面に転写する場合であっても、破断する危険性が低く、転写後もこれらの相互接続を良好なまま維持することができる。

【0069】

カーボンナノチューブ転写体を作製する場合、カーボンナノチューブ構造体層は仮基板上で架橋反応させて形成しても良いし、別の基板上で架橋反応させたものを、中間転写体上に転写し、この中間転写体を仮基板と見立てて、全体としてカーボンナノチューブ転写体とすることもできる。

なお、架橋剤としては、上述のように本発明のカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法においては、非自己重合性の架橋剤を用いるのが所望の特性を安定的に得るために好ましいが、本発明のカーボンナノチューブ転写体においても同様に好ましい。また、仮基板が可撓性ないし柔軟性を有する基板である場合、基体の表面形状が複雑であっても、カーボンナノチューブのパターンを転写することが可能となる。

【0070】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をカーボンナノチューブデバイスとその製造方法とに分けて詳細に説明する。

〔カーボンナノチューブデバイス〕

本発明のカーボンナノチューブデバイスは、基体の表面に、少なくとも、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層が、任意のパターンで形成されてなることを特徴とするものである。前記基体の表面には、カーボンナノチューブ構造体層以外の層が形成されていても構わない。また、その他電気配線や電子部品等が付加されても構わない。これら任意的な層や付加的な構成は、＜具体的なデバイスの構成＞として後述する

。) 。

【0071】

<基体>

本発明において「基体」とは、既述の如くパターニングされたカーボンナノチューブ構造体層が形成される対象を言う。ここで「基体」とは、パターン状に形成されたカーボンナノチューブ構造体層を保持する部材であり、カーボンナノチューブデバイスの一部を構成するものである。本発明において、基体は平板状のものに限定されるものではなく、球面状、曲面状、凹凸を有する形状、不定形状等あらゆる表面形状のものであっても構わない。

【0072】

なお、基体の形状に応じて、直接基体表面でカーボンナノチューブ構造体層をパターニングすることができる場合と、パターニングされたカーボンナノチューブ構造体層を担持する基体ごと第2の基体に貼付けて利用する場合、あるいは、パターニングされたカーボンナノチューブ構造体層のみを転写する場合等がある。

【0073】

基体の材質としては、特に限定されるものではなく、従来より電子デバイスの基板として用いられてきた各種材料（シリコンウエハー、酸化亜鉛基板等）は勿論、その他各種樹脂材料や無機材料を問題なく利用することができる。一般に表面が絶縁性の基板が用いられるが、形成されるカーボンナノチューブ構造体層の機能によっては、絶縁性のないもの（導体もしくは半導体）であっても構わない。

【0074】

特に、本発明のカーボンナノチューブデバイスは、可撓性ないし柔軟性を有する基板を基体とした場合にも、後述する通り容易に製造することができ、しかも表面に形成されたカーボンナノチューブ構造体層が架橋構造を有しているため、当該基板を曲げ変形しても、表面のカーボンナノチューブ構造体層が破断する危険性が少なく、変形によるデバイスの性能劣化が低減される。特に電気デバイスとして用いる場合には、折り曲げによる断線の発生が低減される。

可撓性ないし柔軟性を有する基板の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド等の各種樹脂を挙げることができる。

【0075】

＜カーボンナノチューブ構造体層＞

本発明において「カーボンナノチューブ構造体層」とは、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成する層である。相互に架橋した網目構造を構成するようにカーボンナノチューブの層を形成することができれば、当該カーボンナノチューブ構造体層は如何なる方法で形成されたものであっても構わないが、後述する本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法により製造されたものであることが、容易に製造可能であるとともに、低コストでしかも高性能なデバイスを得ることができ、しかも特性の均一化や制御が容易である。

【0076】

後述する本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法により製造された本発明のカーボンナノチューブデバイスにおける前記カーボンナノチューブ構造体層は、官能基を有するカーボンナノチューブおよび前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液（架橋塗布液）を硬化させることにより、前記カーボンナノチューブが有する前記官能基と前記架橋剤とを架橋反応させて架橋部位が形成されてなるものである。

以下、当該製造方法による例を挙げて、本発明のカーボンナノチューブデバイスにおける前記カーボンナノチューブ構造体層について説明する。

【0077】

（カーボンナノチューブ）

本発明において、主要な構成要素であるカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでも、二層以上の多層カーボンナノチューブでも構わない。いずれのカーボンナノチューブを用いるか、あるいは双方を混合するかは、カーボンナノチューブデバイスの用途やカーボンナノチューブ構造体層の機能により、あるいはコストを考慮して、適宜、選択すればよい。

【0078】

例えば、カーボンナノチューブ構造体層に電気配線の機能を担わせる場合には、当該層に含まれる前記複数のカーボンナノチューブについて、マルチウォールカーボンナノチューブ（MWNT）とすることが、配線による抵抗損失を抑えることができるため好ましい。導電性のシングルウォールカーボンナノチューブ（SWNT）を用いることも可能であるが、SWNTは半導体型のものと導体型のものが混合して製造され、導体型のものを抽出するのが困難なため、主として導体型が生産されるMWNTを用いる方が、カーボンナノチューブ構造体層に電気配線の機能を担わせる場合には好ましい。

【0079】

また、単層カーボンナノチューブの変種であるカーボンナノホーン（一方の端部から他方の端部まで連続的に拡張しているホーン型のもの）、カーボンナノコイル（全体としてスパイラル状をしているコイル型のもの）、カーボンナノビーズ（中心にチューブを有し、これがアモルファスカーボン等からなる球状のビーズを貫通した形状のもの）、カップスタック型ナノチューブ、カーボンナノホーンやアモルファスカーボンで外周を覆われたカーボンナノチューブ等、厳密にチューブ形状をしていないものも、本発明においてカーボンナノチューブとして用いることができる。

【0080】

さらに、カーボンナノチューブ中に金属等が内包されている金属内包ナノチューブ、フラーレンまたは金属内包フラーレンがカーボンナノチューブ中に内包されるピーポッドナノチューブ等、何らかの物質をカーボンナノチューブ中に内包したカーボンナノチューブも、本発明においてカーボンナノチューブとして用いることができる。

【0081】

以上のように、本発明においては、一般的なカーボンナノチューブのほか、その変種や、種々の修飾が為されたカーボンナノチューブ等、いずれの形態のカーボンナノチューブでも、その反応性から見て問題なく使用することができる。したがって、本発明における「カーボンナノチューブ」には、これらのものが全て、その概念に含まれる。

【0082】

これらカーボンナノチューブの合成は、従来から公知のアーク放電法、レーザーアブレーション法、CVD法のいずれの方法によっても行うことができ、本発明においては制限されない。これらのうち、高純度なカーボンナノチューブが合成できるとの観点からは、磁場中でのアーク放電法が好ましい。

【0083】

用いられるカーボンナノチューブの直径としては、0.3 nm以上100 nm以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの直径が、当該範囲を超えると、合成が困難であり、コストの点で好ましくない。カーボンナノチューブの直径のより好ましい上限としては、30 nm以下である。

【0084】

一方、一般的にカーボンナノチューブの直径の下限としては、その構造から見て、0.3 nm程度であるが、あまりに細すぎると合成時の収率が低くなる点で好ましくない場合もあるため、1 nm以上とすることがより好ましく、10 nm以上とすることがさらに好ましい。

【0085】

用いられるカーボンナノチューブの長さとしては、0.1 μ m以上100 μ m以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの長さが、当該範囲を超えると、合成が困難、もしくは、合成に特殊な方法が必要となりコストの点で好ましくなく、当該範囲未満であると、一本のカーボンナノチューブにおける架橋結合点数が少なくなる点で好ましくない。カーボンナノチューブの長さの上限としては、10 μ m以下であることがより好ましく、下限としては、1 μ m以上であることがより好ましい。

【0086】

前記架橋塗布液におけるカーボンナノチューブの含有量としては、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、有する官能基の種類・量、架橋剤の種類・量、溶剤やその他添加剤の有無・種類・量、等により一概には言えず、硬化後良好な塗布膜が形成される程度に高濃度であることが望まれるが、塗布適性が低下するので、あまり高くし過ぎないことが望ましい。

【0087】

また、具体的なカーボンナノチューブの割合としては、既述の如く一概には言えないが、官能基の質量は含めないで、塗料全量に対し $0.01 \sim 10 \text{ g/l}$ 程度の範囲から選択され、 $0.1 \sim 5 \text{ g/l}$ 程度の範囲が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/l}$ 程度の範囲がより好ましい。

【0088】

使用しようとするカーボンナノチューブの純度が高く無い場合には、架橋塗布液の調製前に、予め精製して、純度を高めておくことが望ましい。本発明においてこの純度は、高ければ高いほど好ましいが、具体的には 90% 以上であることが好ましく、 95% 以上であることがより好ましい。純度が低いと、不純物であるアモルファスカーボンやタール等の炭素生成物に架橋剤が架橋して、カーボンナノチューブ間の架橋距離が変動してしまい、所望の特性を得られない場合があるためである。カーボンナノチューブの精製方法に特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。

【0089】

(官能基)

本発明において、カーボンナノチューブが有する官能基としては、カーボンナノチューブに化学的に付加させることができ、かつ、何らかの架橋剤により架橋反応を起こし得るものであれば、特に制限されず、如何なる官能基であっても選択することができる。具体的な官能基としては、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COX}$ 、 $-\text{MgX}$ 、 $-\text{X}$ (以上、 X はハロゲン)、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{R}'\text{CHOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COSH}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SiR}'_3$ (以上、 R 、 R^1 、 R^2 および R' は、それぞれ独立に、置換または未置換の炭化水素基) 等の基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0090】

これらの中でも、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)、 $-\text{COX}$ (X はハロゲン原子)、 $-\text{NH}_2$ および $-\text{NCO}$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの基を選択することが好ましく、その場合、

前記架橋剤として、選択された前記官能基と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0091】

特に、 $-COOR$ (R は、置換または未置換の炭化水素基)は、カルボキシル基がカーボンナノチューブへの導入が比較的容易で、それにより得られる物質(カーボンナノチューブカルボン酸)をエステル化させることで容易に官能基として導入することができ、しかも、架橋剤による反応性も良好であることから、特に好ましい。

【0092】

官能基 $-COOR$ における R は、置換または未置換の炭化水素基であり特に制限は無いが、反応性、溶解度、粘度、塗料の溶剤としての使いやすさの観点から、炭素数が1~10の範囲のアルキル基であることが好ましく、1~5の範囲のアルキル基であることがより好ましく、特にメチル基またはエチル基が好ましい。

【0093】

官能基の導入量としては、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、官能基の種類、カーボンナノチューブデバイスの用途等により異なり、一概には言えないが、1本のカーボンナノチューブに2以上の官能基が付加する程度の量とすることが、得られる架橋体の強度、すなわち塗布膜の強度の観点から好ましい。

なお、カーボンナノチューブへの官能基の導入方法については、後述の[カーボンナノチューブデバイスの製造方法]の項において説明する。

【0094】

(架橋剤)

前記架橋塗布液において必須成分である架橋剤は、カーボンナノチューブの有する前記官能基と架橋反応を起こすものであればいずれも用いることができる。換言すれば、前記官能基の種類によって、選択し得る架橋剤の種類は、ある程度限定されてくる。また、これらの組み合わせにより、その架橋反応による硬化条件(加熱、紫外線照射、可視光照射、自然硬化等)も、自ずと定まってくる。

【0095】

具体的に好ましい前記架橋剤としては、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル、ポリカルボン酸ハライド、ポリカルボジイミドおよびポリイソシアネートを挙げることができ、これらからなる群より選ばれる少なくとも1つの架橋剤を選択することが好ましく、その場合、前記官能基として、選択された前記架橋剤と架橋反応を起こし得るものを選択する。

【0096】

特に、既述の好ましい前記官能基として例示された群、および、上記好ましい前記架橋剤として例示された群より、それぞれ少なくとも1つの官能基および架橋剤を、相互に架橋反応を起こし得る組み合わせとなるように選択することが好ましい。下記表1に、カーボンナノチューブの有する官能基と、それに対応する架橋反応可能な架橋剤との組み合わせを、その硬化条件とともに列挙する。

【0097】

【表 1】

カーボンナノチューブが有する官能基	架橋剤	硬化条件
$-\text{COOR}$	ポリオール	加熱硬化
$-\text{COX}$	ポリオール	加熱硬化
$-\text{COOH}$	ポリアミン	加熱硬化
$-\text{COX}$	ポリアミン	加熱硬化
$-\text{OH}$	ポリカルボン酸エステル	加熱硬化
$-\text{OH}$	ポリカルボン酸ハライド	加熱硬化
$-\text{NH}_2$	ポリカルボン酸	加熱硬化
$-\text{NH}_2$	ポリカルボン酸ハライド	加熱硬化
$-\text{COOH}$	ポリカルボジイミド	加熱硬化
$-\text{OH}$	ポリカルボジイミド	加熱硬化
$-\text{NH}_2$	ポリカルボジイミド	加熱硬化
$-\text{NCO}$	ポリオール	加熱硬化
$-\text{OH}$	ポリイソシアナート	加熱硬化

※ R は置換または未置換の炭化水素基

※ X はハロゲン

【0098】

これらの組み合わせの中でも、官能基側の反応性が良好な $-\text{COOR}$ (R は、置換または未置換の炭化水素基) と、容易に強固な架橋体を形成するポリオールとの組み合わせが好適なものとして挙げられる。なお、本発明で言う「ポリオール」とは、OH 基を 2 以上有する有機化合物の総称であり、これらの中でも炭素数 2 ～ 10 (より好ましくは 2 ～ 5)、OH 基数 2 ～ 22 (より好ましくは 2 ～ 5) のものが、架橋性や過剰分投入した時の溶剤適性、生分解性による反応後の廃液の処理性 (環境適性)、ポリオール合成の収率等の観点から好ましい。特に上記炭素数は、得られる塗布膜におけるカーボンナノチューブ相互間を狭めて実質的な接触状態にする (近づける) ことができる点で、上記範囲内で少ない方が好ましい。具体的には、特にグリセリンやエチレングリコールが好ましく、これらの内の一方もしくは双方を架橋剤として用いることが好ましい。

【0099】

別の視点から見ると、前記架橋剤としては、非自己重合性の架橋剤であることが好ましい。上記ポリオール为例として挙げたグリセリンやエチレングリコールは勿論、非自己重合性の架橋剤であり、より一般的に示せば、自身の中に相互に重合反応を生じ得るような官能基の組を有していないことが、非自己重合性の架橋剤の条件となる。逆に言えば、自己重合性の架橋剤とは、自身の中に相互に重合反応を生じ得るような官能基の組を有しているもの（例えば、アルコキシド）が挙げられる。

【0100】

前記架橋塗布液における架橋剤の含有量としては、架橋剤の種類（自己重合性か非自己重合性かの別を含む）は勿論、カーボンナノチューブの長さ・太さ、単層か多層か、有する官能基の種類・量、溶剤やその他添加剤の有無・種類・量、等により一概には言えない。特に、グリセリンやエチレングリコールなどは、それ自身粘度があまり高くなく、溶剤の特性を兼ねさせることが可能であるため、過剰に添加することも可能である。

【0101】

（その他の添加剤）

前記架橋塗布液においては、溶剤、粘度調整剤、分散剤、架橋促進剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。

溶剤は、前記架橋剤のみでは塗布適性が十分で無い場合に添加する。使用可能な溶剤としては、特に制限は無く、用いる架橋剤の種類に応じて選択すればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、ベンゼン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等の有機溶剤や水、酸水溶液、アルカリ水溶液等が挙げられる。かかる溶剤の添加量としては、塗布適性を考慮して適宜設定すればよいが、特に制限は無い。

【0102】

粘度調整剤も、前記架橋剤のみでは塗布適性が十分で無い場合に添加する。使

用可能な溶剤としては、特に制限は無く、用いる架橋剤の種類に応じて選択すればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、ベンゼン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、THF等が挙げられる。

【0103】

これら粘度調整剤の中には、その添加量によっては溶剤としての機能を有するものがあるが、両者を明確に区別することに意義は無い。かかる粘度調整剤の添加量としては、塗布適性を考慮して適宜設定すればよいが、特に制限は無い。

【0104】

分散剤は、塗料液中でのカーボンナノチューブないし架橋剤の分散安定性を保持するために添加するものであり、従来公知の各種界面活性剤、水溶性有機溶剤、水、酸水溶液やアルカリ水溶液等が使用できる。ただし、本発明の塗料の成分は、それ自体分散安定性が高いため、分散剤は必ずしも必要ではない。また、形成後の塗布膜の用途によっては、塗布膜に分散剤等の不純物が含まれないことが望まれる場合もあり、その場合には勿論、分散剤は、添加しないか、極力少ない量のみしか添加しない。

【0105】

(架橋塗布液の調製方法)

次に、架橋塗布液の調製方法について説明する。

前記架橋塗布液は、官能基を有するカーボンナノチューブに、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を混合することで調製される（混合工程）。当該混合工程に先立ち、カーボンナノチューブに官能基を導入する付加工程を含んでもよい。

【0106】

官能基を有するカーボンナノチューブを出発原料とすれば、混合工程の操作のみを行えばよいし、通常のカーボンナノチューブそのものを出発原料とすれば、付加工程から操作を行えばよい。

前記付加工程は、カーボンナノチューブに所望の官能基を導入する工程である。官能基の種類によって導入方法が異なり、一概には言えない。直接的に所望の

官能基を付加させてもよいが、一旦、付加が容易な官能基を導入した上で、その官能基ないしその一部を置換したり、その官能基に他の官能基を付加させたり等の操作を行い、目的の官能基としても構わない。

また、カーボンナノチューブにメカノケミカルな力を与えて、カーボンナノチューブ表面のグラフェンシートをごく一部破壊ないし変性させて、そこに各種官能基を導入する方法もある。

【0107】

また、製造時点から表面に欠陥を多く有する、カップスタック型のカーボンナノチューブや気相成長法により生成されるカーボンナノチューブを用いると、官能基を比較的容易に導入できる。しかし、グラフェンシート構造が完全である方が、カーボンナノチューブの特性を有効に得られるとともに、特性もコントロールしやすいため、マルチウォールカーボンナノチューブを用いて、最外層に所望のデバイスに必要な程度欠陥を形成して官能基を結合し架橋させる一方で、構造欠陥の少ない内層をカーボンナノチューブの特性を発揮させる層として利用することが特に好ましい。

【0108】

付加工程の操作としては、特に制限は無く、公知のあらゆる方法を用いて構わない。その他、特許文献1に各種方法が記載されており、目的に応じて、本発明においても利用することができる。

前記官能基の中でも、特に好適な $-COOR$ （Rは、置換または未置換の炭化水素基）を導入する方法について説明する。カーボンナノチューブに $-COOR$ （Rは、置換または未置換の炭化水素基）を導入するには、一旦、カーボンナノチューブにカルボキシル基を付加し（①）、さらにこれをエステル化（②）すればよい。

【0109】

①カルボキシル基の付加

カーボンナノチューブにカルボキシル基を導入するには、酸化作用を有する酸とともに還流すればよい。この操作は比較的容易であり、しかも反応性に富むカルボキシル基を付加することができるため、好ましい。当該操作について、簡単

に説明する。

【0110】

酸化作用を有する酸としては、濃硝酸、過酸化水素水、硫酸と硝酸の混合液、王水等が挙げられる。特に濃硝酸を用いる場合には、その濃度としては、5質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましい。

【0111】

還流は、常法にて行えばよいが、その温度としては、使用する酸の沸点付近が好ましい。例えば、濃硝酸では120～130℃の範囲が好ましい。また、還流の時間としては、30分～20時間の範囲が好ましく、1時間～8時間の範囲がより好ましい。

【0112】

還流の後の反応液には、カルボキシル基が付加したカーボンナノチューブ（カーボンナノチューブカルボン酸）が生成しており、室温まで冷却し、必要に応じて分離操作ないし洗浄を行うことで、目的のカーボンナノチューブカルボン酸が得られる。

【0113】

②エステル化

得られたカーボンナノチューブカルボン酸に、アルコールを添加し脱水してエステル化することで、目的の官能基-COOR（Rは、置換または未置換の炭化水素基）を導入することができる。

【0114】

前記エステル化に用いるアルコールは、上記官能基の式中におけるRに応じて決まる。すなわち、RがCH₃であればメタノールであるし、RがC₂H₅であればエタノールである。

一般にエステル化には触媒が用いられるが、本発明においても従来公知の触媒、例えば、硫酸、塩酸、トルエンスルホン酸等を用いることができる。本発明では、副反応を起こさないという観点から触媒として硫酸を用いることが好ましい。

【0115】

前記エステル化は、カーボンナノチューブカルボン酸に、アルコールと触媒とを添加し、適当な温度で適当な時間還流すればよい。このときの温度条件および時間条件は、触媒の種類、アルコールの種類等により異なり一概には言えないが、還流温度としては、使用するアルコールの沸点付近が好ましい。例えば、メタノールでは60～70℃の範囲が好ましい。また、還流の時間としては、1～20時間の範囲が好ましく、4～6時間の範囲がより好ましい。

【0116】

エステル化の後の反応液から反応物を分離し、必要に応じて洗浄することで、官能基-COOR（Rは、置換または未置換の炭化水素基）が付加したカーボンナノチューブを得ることができる。

【0117】

前記混合工程は、官能基を有するカーボンナノチューブに、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を混合し、架橋塗布液を調製する工程である。混合工程においては、官能基を有するカーボンナノチューブおよび架橋剤のほか、既述の「カーボンナノチューブデバイス」の項で説明したその他の成分も混合する。そして、好ましくは、塗布適性を考慮して溶剤や粘度調整剤の添加量を調整することで、塗布直前の架橋塗布液を調製する。

【0118】

混合に際しては、単にスパチュラで攪拌したり、攪拌羽式の攪拌機、マグネティックスターラーあるいは攪拌ポンプで攪拌するのみでも構わないが、より均一にカーボンナノチューブを分散させて、保存安定性を高めたり、カーボンナノチューブの架橋による網目構造を全体にくまなく張り巡らせるには、超音波分散機やホモジナイザーなどで強力に分散させても構わない。ただし、ホモジナイザーなどのように、攪拌のせん断力の強い攪拌装置を用いる場合、含まれるカーボンナノチューブを切断してしまったり、傷付けてしまったりする虞があるので、極短い時間行えばよい。

【0119】

以上説明した架橋塗布液を、前記基体の表面に対して塗布し、硬化することにより、カーボンナノチューブ構造体層が形成される。塗布方法や硬化方法は、後

述の「カーボンナノチューブデバイスの製造方法」の項で詳述する。

【0120】

本発明におけるカーボンナノチューブ構造体層は、カーボンナノチューブがネットワーク化された状態となっている。詳しくは、該カーボンナノチューブ構造体層は、マトリックス状に硬化したものとなり、カーボンナノチューブ同士が架橋部分を介して接続しており、電子やホールの高い伝送特性といったカーボンナノチューブ自身が有する特徴を存分に発揮することができる。すなわち、当該カーボンナノチューブ構造体層は、カーボンナノチューブ相互が緊密に接続しており、しかも他の結着剤等を含まないことから、実質的にカーボンナノチューブのみからなるため、カーボンナノチューブが有する本来の特性が最大限に生かされる。

【0121】

本発明におけるカーボンナノチューブ構造体層の厚みとしては、用途に応じて、極薄いものから厚めのものまで、幅広く選択することができる。使用する前記架橋塗布液中のカーボンナノチューブの含有量を下げ（単純には、薄めることにより粘度を下げ）、これを薄膜状に塗布すれば極薄い塗布膜となり、同様にカーボンナノチューブの含有量を上げれば厚めの塗布膜となる。さらに、塗布を繰返せば、より一層厚膜の塗布膜を得ることもできる。極薄い塗布膜としては、10 nm程度の厚みから十分に可能であり、重ね塗りにより上限無く厚い塗布膜を形成することが可能である。一回の塗布で可能な厚膜としては、5 μ m程度である。

【0122】

前記カーボンナノチューブ構造体層において、前記カーボンナノチューブ同士が架橋する部位、すなわち、前記カーボンナノチューブが有する前記官能基と前記架橋剤との架橋反応による架橋部位は、前記官能基の架橋反応後に残存する残基同士を、前記架橋剤の架橋反応後に残存する残基である連結基で連結した架橋構造となっている。

【0123】

既述の如く、前記架橋塗布液においては、その構成要素である架橋剤が非自己

重合性であることが好ましい。前記架橋剤が非自己重合性であれば、最終的に形成されるカーボンナノチューブ構造体層における前記連結基については、前記架橋剤 1 つのみの残基により構成されることになり、架橋されるカーボンナノチューブ相互の間隔を、使用した架橋剤の残基のサイズに制御することができるため、所望のカーボンナノチューブのネットワーク構造を高い再現性で得られるようになる。さらに架橋剤の残基のサイズを小さくすれば、電氣的にも物理的にも極めて近接した状態（カーボンナノチューブ相互が、実質的に直接接触した状態）に、カーボンナノチューブ相互の間隔を構成することができる。

【0124】

なお、カーボンナノチューブにおける官能基に単一のものを、架橋剤に単一の非自己重合性のものを、それぞれ選択した架橋塗布液により、カーボンナノチューブ構造体層を形成した場合、当該層における前記架橋部位は、同一の架橋構造となる（例示 1）。また、カーボンナノチューブにおける官能基に複数種のものを、および／または、架橋剤に複数種の非自己重合性の架橋剤を、それぞれ選択した架橋塗布液により、カーボンナノチューブ構造体層を形成した場合であっても、当該層における前記架橋部位は、主として用いた前記官能基および非自己重合性の架橋剤の組み合わせによる架橋構造が、主体的となる（例示 2）。

【0125】

これに対して、カーボンナノチューブにおける官能基や架橋剤が単一であるか複数種であるかを問わず、架橋剤に自己重合性のものを選択した架橋塗布液により、カーボンナノチューブ構造体層を形成した場合、当該層におけるカーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位は、架橋剤同士の連結（重合）個数が異なる数多くの連結基が混在した状態となり、特定の架橋構造が主体的とはなり得ない。

【0126】

つまり、前記架橋剤として非自己重合性のものを選択すれば、カーボンナノチューブ構造体層におけるカーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位が、架橋剤 1 つのみの残基で官能基と結合するため、主として同一の架橋構造となる。なお、ここで言う「主として同一」とは、上記（例示 1）の如く、架橋部位の全て

が同一の架橋構造となる場合は勿論のこと、上記（例示2）の如く、架橋部位全体に対して、主として用いた前記官能基および非自己重合性の架橋剤の組み合わせによる架橋構造が、主体的となる場合も含む概念とする。

【0127】

「主として同一」と言った場合に、全架橋部位における「同一である架橋部位の割合」としては、例えば架橋部位において、カーボンナノチューブのネットワーク形成とは目的を異にする機能性の官能基や架橋構造を付与する場合も想定されることから、一律に下限値を規定し得るわけではない。ただし、強固なネットワークでカーボンナノチューブ特有の高い電気的ないし物理的特性を実現するためには、全架橋部位における「同一である架橋部位の割合」としては、個数基準で50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましく、全て同一であることが最も好ましい。これらの個数割合は、赤外線スペクトルで架橋構造に対応した吸収スペクトルの強度比を計測する方法等により求めることができる。

【0128】

このように、カーボンナノチューブ同士が架橋する架橋部位が、主として同一の架橋構造のカーボンナノチューブ構造体層であれば、カーボンナノチューブの均一なネットワークを所望の状態に形成することができ、電気的ないし物理的特性を、均質で良好、さらには期待した特性もしくは高い再現性をもって構成することができる。

【0129】

また、前記連結基としては、炭化水素を骨格とするものが好ましい。ここで言う「炭化水素を骨格」とは、架橋されるカーボンナノチューブの官能基の架橋反応後に残存する残基同士を連結するのに資する、連結基の主鎖の部分が、炭化水素からなるものであることを言い、この部分の水素が他の置換基に置換された場合の側鎖の部分は考慮されない。勿論、連結基全体が炭化水素からなることが、より好ましい。

【0130】

前記炭化水素の炭素数としては2～10個とすることが好ましく、2～5個と

することがより好ましく、2～3個とすることがさらに好ましい。なお、前記連結基としては、2価以上であれば特に制限は無い。

【0131】

カーボンナノチューブの有する官能基と架橋剤との好ましい組み合わせとして既に例示した、前記官能基-COOR (Rは、置換または未置換の炭化水素基) とエチレングリコールとの架橋反応では、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位が-COO(CH₂)₂OCO-となる。

【0132】

また、前記官能基-COOR (Rは、置換または未置換の炭化水素基) とグリセリンとの架橋反応では、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋する架橋部位が、OH基2つが架橋に寄与すれば-COOCH₂CHOHCH₂OCO-あるいは-COOCH₂CH(OCO-)CH₂OHとなり、OH基3つが架橋に寄与すれば-COOCH₂CH(OCO-)CH₂OCO-となる。

【0133】

以上説明したように、本発明のカーボンナノチューブデバイスは、カーボンナノチューブ構造体層が、複数のカーボンナノチューブが複数の架橋部位を介して網目構造の状態となった状態で形成されているので、単なるカーボンナノチューブの分散膜のように、カーボンナノチューブ同士の接触状態並びに配置状態が不安定になることがなく、電子やホールの高い伝送特性といった電気的特性や、熱伝導、強靱性といった物理的特性、その他光吸収特性等カーボンナノチューブに特有の性質を安定して発揮することができる。また、カーボンナノチューブ構造体層のパターンの自由度も高いので、様々な構成のデバイスを得ることができる。

【0134】

<具体的なデバイスの構成>

かかる卓越した特性を有する本発明のカーボンナノチューブデバイスの構成について、具体的な例を挙げて説明する。

本発明のカーボンナノチューブデバイスは、基体の表面に、少なくとも前記カーボンナノチューブ構造体層が、任意のパターンで形成されてなることを特徴と

するものであり、この任意のパターンを目的に応じて形成することで、かかる構成のみでデバイスを構成することもできるし、さらに他の層や他の部材を付加することで全体としてデバイスを構成することもできる。

【0135】

本発明において「任意のパターン」とは、カーボンナノチューブデバイスとしての使用目的に応じた表面形状のことを指し、主として二次元的な形状（模様）である。このパターンは、後述する本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法により、容易かつ自由に形成することができる。

【0136】

例えば、「任意のパターン」をいわゆるプリント基板の配線様に形成することで、本発明のカーボンナノチューブデバイスは、そのまま微細な電子デバイスのプリント基板として用いることができる。このとき、前記カーボンナノチューブ構造体層は、電気配線として機能する。

【0137】

「任意のパターン」を2次元状のコイル様（いわゆる、渦巻状）に形成することで、本発明のカーボンナノチューブデバイスは、そのまま微細な2次元状のコイルとして用いることができる（任意のパターンの少なくとも一部が電気部品を構成するパターンの例①）。

【0138】

「任意のパターン」を単なる直線状あるいは曲線状に形成することで、本発明のカーボンナノチューブデバイスは、そのまま、当該直線あるいは曲線の両端間を導通させる電気配線として用いることができる。このとき、用いるカーボンナノチューブの種類や、複数のカーボンナノチューブ相互間の架橋構造を適切なものとするので、抵抗器として用いることもできる（任意のパターンの少なくとも一部が電気部品を構成するパターンの例②）。具体的には、用いるカーボンナノチューブとしてSWNTの割合を多くしたり、前記架橋構造を比較的長いものとして、複数のカーボンナノチューブ相互の間隙を広げる等、全体的に電気抵抗が増加するように調整すればよい。後述する本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法では、（特に架橋剤として非自己重合性のものを用いることで）

所望とする電気抵抗の抵抗器を製造することが容易に可能となる。

【0139】

「任意のパターン」を全面ベタ状あるいは網目状に形成することで、本発明のカーボンナノチューブデバイスは、そのまま、電磁波遮蔽ないし吸収体として用いることができる。

【0140】

本発明のカーボンナノチューブデバイスは、前記カーボンナノチューブ構造体層以外の他の層が形成されていてもよい。

例えば、前記基体表面と前記カーボンナノチューブ構造体層との間に、両者の接着性を向上させるための接着層を設けることは、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層の接着強度を高めることができ、好ましい。接着層の形成方法やその他詳細は、[カーボンナノチューブデバイスの製造方法]の項にて説明することとする。

【0141】

また、パターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層の上層として、保護層やその他の各種機能層を設けることもできる。前記カーボンナノチューブ構造体層の上層として、保護層を設けることにより、架橋したカーボンナノチューブのネットワークであるカーボンナノチューブ構造体層をより強固に基体表面に保持し、外力から保護することができる。この保護層には、[カーボンナノチューブデバイスの製造方法]の項にて説明するレジスト層を、そのまま除去せずに残して、利用することもできる。勿論、前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域も含めて全面をカバーする保護層を新たに設けることも有効である。かかる保護層を構成する材料としては、従来公知の各種樹脂材料や無機材料を問題なく、目的に応じて用いることができる。ただし、本発明のカーボンナノチューブデバイスを電気デバイスとして用いる場合の当該保護層としては、絶縁性の材料を選択することが必須となる。

【0142】

前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域も含めて全面をカバーする保護層を厚膜とすることで、本発明のカーボンナノチューブデバイスを、構造用の

材料として用いることもできる。前記カーボンナノチューブ構造体層は、複数のカーボンナノチューブが架橋したネットワークを形成しており、これが充填材ないし補強材として機能する本発明のカーボンナノチューブデバイスは、充填材がばらばらである一般的な繊維強化プラスチック（FRP）に比較して、極めて機械的強度の高い構造用材料となる。このとき、「任意のパターン」は、全面ベタでも、網目状でも、格子状でも、スリット状でも、あるいはその他任意の形状でもよく、構造用材料としての使用目的や所望とする機械的強度に応じて、適宜設計すれば構わない。

【0143】

このように本発明のカーボンナノチューブデバイスを構造用材料として用いる場合には、前記基体として肉厚の材料を用いたり、前記基体として使用目的に応じた形状をした材料を用いたり、あるいは、前記基体の反対面に、樹脂等で他の層を形成したりして、全体として、目的の構造用材料の形状となるようにすればよい。

【0144】

さらに、前記カーボンナノチューブ構造体層を、何らかの機能層を介して積層することもできる。前記機能層として絶縁層を形成し、各カーボンナノチューブ構造体層のパターンを適切なものとし、それらカーボンナノチューブ構造体層を層間で適直接続することにより、高集積されたデバイスを作製することも可能である。この際の層間の接続には、別途カーボンナノチューブ構造体層を設けても、他のカーボンナノチューブを用いてそれ自体を配線としても、金属膜を用いる等全く他の方法による配線としても構わない。

【0145】

また、前記機能層として誘電体層を設け、これを平板状にパターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層でサンドイッチすることで、微小なコンデンサを作製することもできる（任意のパターンの少なくとも一部が電気部品を構成するパターンの例③）。これらの場合、前記機能層として、[カーボンナノチューブデバイスの製造方法]の項にて説明するレジスト層を、そのまま除去せずに残して、利用することもできる。

【0146】

「任意のパターン」を適切な構成とすることにより、得られるカーボンナノチューブ構造体層自体（またはその一部）を能動電子素子の構成要素となる電気部品として機能させた、能動電子素子を作製することもできる。

【0147】

例えば、カーボンナノチューブ構造体層を半導体層として、および／または、ソース、ドレインおよびゲートの各電極の少なくともいずれかとして機能するようにパターンニングして構成することで、トランジスタあるいは電界効果トランジスタ（FET）として機能するデバイス（能動電子素子）を製造することができる。このとき、他の構成（配線、端子、他の電極、半導体層等）はカーボンナノチューブ構造体層を利用することとしても、別途他の部材により構成することとしても構わない。

【0148】

本発明においては、電気配線を構成するパターンで形成された前記カーボンナノチューブ構造体層に、他の電気部品が接続されてなるカーボンナノチューブデバイスとすることもできる。前記カーボンナノチューブ構造体層による電気配線の一部（端子）に他の電気部品、例えば、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、抵抗器、コンデンサ、コイル等を接続することで、それ自体の機能を有するデバイスとして機能させることができる。また、これら電気部品を複数組み込み、電気配線を適切な電気回路を構成するように形成しておけば、各種集積回路として機能するデバイスを製造することもできる。このとき、電気配線に供する部分以外のカーボンナノチューブ構造体層の一部を、既述の如く電気部品として機能するように構成しても構わない。

【0149】

また、既述の通り、前記基体を可撓性ないし柔軟性を有する基板とすることもできる。前記基体を可撓性ないし柔軟性を有する基板とすることで、カーボンナノチューブデバイス全体としてのフレキシビリティが向上し、設置場所等の使用環境の自由度が格段に広がる。

【0150】

また、このような可撓性ないし柔軟性を有する基板を用いたカーボンナノチューブデバイスを用いて装置を構成する場合には、装置における多様な配置や形状に適応しつつ、カーボンナノチューブデバイス特有の高い性能を発揮させることが可能となる。

【0151】

以上説明した本発明のカーボンナノチューブデバイスの具体的な形状等は、次の「カーボンナノチューブデバイスの製造方法」の項や実施例の項で明らかにする。勿論、本発明のカーボンナノチューブデバイスの具体的な態様は、極めて多岐にわたり、無限の可能性があるため、後述する構成はあくまでも例示であり、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0152】

「カーボンナノチューブデバイスの製造方法」

本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法は、上記本発明のカーボンナノチューブデバイスを製造するのに適した方法である。具体的には、

(A) 基体の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液（架橋塗布液）を塗布する塗布工程と、

(B) 塗布後の前記溶液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程と、

(C) 前記カーボンナノチューブ構造体層を所望のデバイスに応じたパターンにパターニングするパターニング工程と、

を含むことを特徴とする。

また、これら工程以外の何らかの工程（(D) その他の工程）を付加してもよい。

【0153】

以下、これら各工程に分けて、本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の詳細について図1を用いて説明する。ここで図1は、本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の一例（後述する（C-A-2））を説明するための、製造工程中の基体表面の模式断面図である。図中、12は基板状の基体、

14 はカーボンナノチューブ構造体層、16 はレジスト層である。

なお、本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の応用例については、最後にまとめて説明することとする。

【0154】

(A) 塗布工程

本発明において、「塗布工程」とは、前記基体の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液（架橋塗布液）を塗布する工程である。なお、塗布工程で前記架橋塗布液を塗布すべき領域は、前記所望の領域を全て含んでさえいればよく、前記基体の表面の全面に塗布しなければならないわけではない。

【0155】

当該塗布方法に制限はなく、単に液滴を垂らしたり、それをスキージで塗り広げたりする方法から、一般的な塗布方法まで、幅広くいずれの方法も採用することができる。一般的な塗布方法としては、スピコート法、ワイヤーバーコート法、キャストコート法、ロールコート法、刷毛塗り法、浸漬塗布法、スプレー塗布法、カーテンコート法等が挙げられる。

なお、基体、官能基を有するカーボンナノチューブ、架橋剤並びに架橋塗布液の内容については、[カーボンナノチューブデバイス]の項で説明した通りである。

【0156】

(B) 架橋工程

本発明において、「架橋工程」とは、塗布後の前記架橋塗布液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する工程である。なお、架橋工程で前記架橋塗布液を硬化して、カーボンナノチューブ構造体層を形成すべき領域は、前記所望の領域を全て含んでさえいればよく、前記基体の表面に塗布された前記架橋塗布液を全て硬化しなければならないわけではない。図1(a)に、当該(B)架橋工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。

【0157】

架橋工程における操作は、前記官能基と前記架橋剤との組み合わせに応じて、自ずと決まってくる。例えば、前掲の表 1 に示す通りである。熱硬化性の組み合わせであれば、各種ヒータ等により加熱すればよいし、紫外線硬化性の組み合わせであれば、紫外線ランプで照射したり、日光下に放置しておけばよい。勿論、自然硬化性の組み合わせであれば、そのまま放置しておけば十分であり、この「放置」も本発明における架橋工程で行われ得るひとつの操作と解される。

【0158】

官能基-COOR (R は、置換または未置換の炭化水素基) が付加したカーボンナノチューブと、ポリオール (中でもグリセリンおよび/またはエチレングリコール) との組み合わせの場合には、加熱による硬化 (エステル交換反応によるポリエステル化) が行われる。加熱により、エステル化したカーボンナノチューブカルボン酸の-COOR と、ポリオールの R'-OH (R' は、置換または未置換の炭化水素基) とがエステル交換反応する。そして、かかる反応が複数多元的に進行し、カーボンナノチューブが架橋していき、最終的にカーボンナノチューブが相互に接続してネットワーク状となったカーボンナノチューブ構造体層 14 が形成される。

【0159】

上記の組み合わせの場合に好ましい条件について例示すると、加熱温度としては、具体的には 50~500℃の範囲が好ましく、150~200℃の範囲がより好ましい。また、この組み合わせにおける加熱時間としては、具体的には 1 分~10 時間の範囲が好ましく、1~2 時間の範囲がより好ましい。

【0160】

(C) パターニング工程

本発明において、「パターニング工程」とは、前記カーボンナノチューブ構造体層を所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする工程である。図 1 (e) に、当該 (C) パターニング工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。

パターニング工程の操作に特に制限はないが、好適なものとして、以下 (C-A) および (C-B) の 2 つの態様を挙げることができる。

【0161】

(C-A)

前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする工程である態様。

【0162】

ドライエッチングを行うことで、前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングするということは、結局は、前記基体表面における前記パターン以外の領域の前記カーボンナノチューブ構造体層に、ラジカル等を照射することを意味する。そして、その手法としては、直接前記パターン以外の領域の前記カーボンナノチューブ構造体層にラジカル等を照射する方式(C-A-1)と、前記パターン以外の領域をレジスト層で被覆した上で、前記基体表面(勿論、前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が形成された側)の全面にラジカル等を照射する方式(C-A-2)が挙げられる。

【0163】

(C-A-1)

直接前記パターン以外の領域の前記カーボンナノチューブ構造体層にラジカル等を照射する方式とは、詳しくは、本パターニング工程が、前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ガス分子のイオンをイオンビームにより選択的に照射することで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターニングする態様である。

【0164】

イオンビームによれば、数nmオーダー程度の緻密さで、選択的にガス分子のイオンを照射することができ、所望のデバイスに応じたパターンのパターニングが一度の操作で容易にできる点で好ましい。

【0165】

選択可能なガス種としては、酸素、アルゴン、窒素、二酸化炭素、六フッ化硫

黄等が挙げられるが、本発明においては特に酸素が好ましい。

イオンビームとは、真空中ガス分子に電圧をかけることで加速させイオン化し、ビームとして照射する方式であり、エッチングの対象とする物質および照射精度は、使用するガスの種類により変更することができる。

【0166】

(C-A-2)

前記パターン以外の領域をレジスト層で被覆した上で、前記基体表面の全面にラジカル等を照射する方式とは、詳しくは、本パターンニング工程が、

前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程 (C-A-2-1) と、

前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行うことで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程 (C-A-2-2) と、を含む態様であり、除去工程に引き続いてさらに、

レジスト層形成工程で設けられた前記レジスト層を剥離するレジスト層剥離工程 (C-A-2-3) を含む場合もある。

【0167】

(C-A-2-1) レジスト層形成工程

レジスト層形成工程では、前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設ける。当該工程は、一般にフォトリソグラフィープロセスと称されるプロセスに従って為されるものであり、前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に直接レジスト層を設けるのではなく、図1 (b) に示されるように一旦基体12のカーボンナノチューブ構造体層14が形成された表面全面にレジスト層16を形成し、前記所望のデバイスに応じたパターンの領域を露光して、その後、現像することで露光部以外の部位が除去され、最終的に前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上にレジスト層が設けられた状態となる。

【0168】

図1(c)に、当該(C-A-2-1)レジスト層形成工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。なお、レジストの種類によっては、露光部以外が現像により除去され、非露光部が残存する構成の場合もある。

レジスト層の形成方法は、従来公知の方法で行えばよい。具体的には、レジスト剤を基板上にスピナー等を使用して塗布し、加熱することでレジスト層を形成させる。

【0169】

レジスト層16の形成に用いる材料(レジスト剤)としては、特に制限されず、従来よりレジストの材料として用いられている各種材料をそのまま用いることができる。中でも樹脂により形成する(樹脂層とする)ことが好ましい。カーボンナノチューブ構造体層14は、網目状にネットワークが形成されており、多孔性の構造体であるため、例えば金属蒸着膜の様にごく表面にのみ膜が形成され孔内部まで十分に浸透しない材料によりレジスト層16を形成すると、プラズマ等を照射した際にカーボンナノチューブが十分に封止された状態(プラズマ等に晒されない状態)にできない。そのため、プラズマ等が孔部を通過してレジスト層16の下層のカーボンナノチューブ構造体層14まで侵食し、プラズマ等の回り込みにより残留するカーボンナノチューブ構造体層14の外形が小さくなってしまう場合がある。この小形化を加味して、レジスト層16の外形(面積)を、前記所望のデバイスに応じたパターンに比して十分に大きくする手法も考えられるが、この場合はパターン同士の間隔を広くとらざるをえず、密にパターンを形成できなくなる。

【0170】

これに対して、レジスト層16の材料として樹脂を用いることで、当該樹脂を孔内部まで浸透させることができ、プラズマ等に晒されるカーボンナノチューブを減少させることができ、結果としてカーボンナノチューブ構造体層14の高密度なパターンニングが可能となる。

【0171】

当該樹脂層を主として構成する樹脂材料としては、ノボラック樹脂、ポリメチ

ルメタクリレート、およびこれらの樹脂の混合物等を挙げることができるが、勿論これらに限定されるものではない。

【0172】

レジスト層を形成するためのレジスト材料は、上記樹脂材料あるいはその前駆体と感光材料等の混合物であり、本発明では従来公知のあらゆるレジスト材料を使用しても差し支えない。例えば、東京応化工業製 OFPR 800、長瀬産業製 NPR 9710 等を例示することができる。

【0173】

レジスト層 16 への露光（レジスト材料が熱硬化性の場合には加熱。その他レジスト材料の種類により適宜選択。）および現像の操作ないし条件（例えば、光源波長、露光強度、露光時間、露光量、露光時の環境条件、現像方法、現像液の種類・濃度、現像時間、現像温度、前処理や後処理の内容等）は、使用するレジスト材料に応じて、適宜選択する。市販されているレジスト材料を用いたのであれば、当該レジスト材料の取扱説明書の方法に従えばよい。一般的には、取り扱いの便宜から、紫外光を用いて前記所望のデバイスに応じたパターン様に露光し、アルカリ現像液により現像する。そして水洗で現像液を洗い流し、乾燥してフォトリソグラフィープロセスが完了する。

【0174】

（C-A-2-2）除去工程

除去工程では、前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、ドライエッチングを行うことで、前記領域以外の領域で表出している（図 1（c）を参照。カーボンナノチューブ構造体層 14 は、レジスト層 16 が除去された部分から表出している。）カーボンナノチューブ構造体層を除去する。図 1（d）に、当該（C-A-2-2）除去工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。

【0175】

除去工程の操作は、一般にドライエッチングと称される方法全般を含み、方式としては、リアクティブイオン方式などがある。既述の（C-A-1）のイオンビームを用いる方式もドライエッチングに含まれる。

選択可能なガス種やその他装置および操作環境等は (C-A-1) の項で述べた通りである。

【0176】

ドライエッチングで一般的に選択可能なガス種としては、酸素、アルゴン、フッ素系ガス (フロン、 SF_6 、 CF_4 等) 等が挙げられるが、本発明においては特に酸素が好ましい。酸素ラジカルを用いると、除去するカーボンナノチューブ構造体層 14 のカーボンナノチューブを酸化させ (燃烧させ)、二酸化炭素化することができ、残存物の発生による影響がなく、また正確なパターンニングをすることが可能となる。

【0177】

ガス種として酸素を選択する場合には、酸素分子に紫外線を照射することにより、酸素ラジカルを発生させ、これを利用することができる。この方式で酸素ラジカルを生ずる装置が、UVアッシャーとの商品名で市販されており、容易に入手することができる。

【0178】

(C-A-2-3) レジスト層剥離工程

本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法は、以上の (C-A-2-2) 除去工程までの操作が完了した段階で終了とすることもでき、それでも本発明のカーボンナノチューブデバイスの一態様 (図 1 (d) に示される態様) のものを得ることができる。しかし、レジスト層 16 を除去したい場合には、上記除去工程に引き続いてさらに、レジスト層形成工程で設けられたレジスト層 16 を剥離するレジスト層剥離工程の操作を施すことが必要となる。図 1 (e) に、当該 (C-A-2-3) レジスト層剥離工程を経た後の基体表面の状態を表す模式断面図を示す。

【0179】

レジスト層剥離工程の操作は、レジスト層 16 の形成に用いた材料に応じて選択すればよい。市販されているレジスト材料を用いたのであれば、当該レジスト材料の取扱説明書の方法に従えばよい。レジスト層 16 が樹脂層である場合には、一般的には、当該樹脂層を溶解し得る有機溶剤に接液することにより除去する

【0180】

(C-B)

前記基体表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、

前記基体の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、
を含む工程である態様。

この態様は、一般的にウェットエッチング（薬液＝エッチング液を使用して任意の部分を取り除く方法）と称される方法である。

【0181】

レジスト層形成工程の詳細については、エッチング液に耐性を有するレジスト材料を用いることが望まれること以外は、既述の（C-A-2-1）レジスト層形成工程と同様である。除去工程に引き続いてレジスト層剥離工程の操作を施しても構わないこと、およびその詳細については、（C-A-2-3）レジスト層剥離工程に記載された内容と同様である。そのため、これらについては、その詳細な説明は割愛する。

【0182】

図1（c）を参照して説明すれば、除去工程においては、基体12のカーボンナノチューブ構造体層14およびレジスト層16が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層14を除去する。

ここで、本発明において「接液」とは、対象物を液体に接触させる行為全てを含む概念であり、浸漬、スプレー、流し掛け等、いずれの方法で液体に対象物を接触させても構わない。

【0183】

エッチング液は、一般に酸あるいはアルカリであり、どのような種類のエッチング液を選択すればよいかは、レジスト層16を構成するレジスト材料やカーボ

ンナノチューブ構造体層 14 におけるカーボンナノチューブ相互間の架橋構造等により決まってくる。できる限りレジスト層 16 を侵しにくく、カーボンナノチューブ構造体層 14 を除去しやすい材料を選択することが望ましい。

【0184】

ただし、エッチング液の温度や濃度、および接液時間を適切に制御することで、レジスト層 16 が完全に消滅してしまう前に、元々表出しているカーボンナノチューブ構造体層 14 を除去することが可能であれば、レジスト層 16 を侵してしまうような種類のエッチング液を選択しても構わない。

【0185】

(D) その他の工程

以上の各工程を経ることで、本発明のカーボンナノチューブデバイスを製造することができるが、本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法においては、その他の工程を含めることもできる。

【0186】

例えば、前記塗布工程に先立ち、前記基体の表面を予め処理する表面処理工程を設けるのも好適である。表面処理工程は、例えば、塗布される架橋塗布液の吸着性を高めるため、上層として形成されるカーボンナノチューブ構造体層と基体表面との接着性を高めるため、基体表面を清浄化するため、基体表面の電気伝導度を調整するため、等の目的で行われる。

【0187】

架橋塗布液の吸着性を高める目的で行われる表面処理工程としては、例えば、シランカップリング剤（例えば、アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン等) による処理が挙げられる。中でもアミノプロピルトリエトキシシランによる表面処理は、広く行われており、本発明における表面処理工程でも好適である。アミノプロピルトリエトキシシランによる表面処理は、例えば、Y.L.Lyubchenko et al., Nucleic Acids Research, 1993, vol. 21, p. 1117-1123等の文献に見られるように、従来よりDNAのAFM観察において基板に使うマイカの表面処理に用いられている。

【0188】

カーボンナノチューブ構造体層自体を2層以上積層する場合には、上記本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法による操作を、2回以上繰り返せばよい。カーボンナノチューブ構造体層の層間に誘電体層や絶縁層等の中間層を設ける場合には、これらの層を形成するための工程を挟んで、上記本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法による操作を繰り返せばよい。

【0189】

また、保護層や電極層等その他の層を別途積層する場合には、これらの層を形成するための工程が必要となる。これら各層は、その目的に応じた材料・方法を従来公知の方法から選択して、あるいは、本発明のために新たに開発した物ないし方法により、適宜形成すればよい。

【0190】

さらに、得られるカーボンナノチューブデバイスの用途に応じて付加される様々な電気部品、配線、端子および電極等の部材や、その他各種構成は、その目的に応じた部品、部材、材料あるいは方法を従来公知の物・方法から選択して、あるいは、本発明のために新たに開発した物ないし方法により、適宜形成すればよい。

【0191】

<本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の応用例>

既述の通り、本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の有用な応用例として、以下の構成を挙げることができる。

【0192】

仮基板の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、および、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を塗布する塗布工程と、

塗布後の前記溶液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層を形成する架橋工程と、

前記カーボンナノチューブ構造体層を所望のデバイスに応じたパターンにパターンニングするパターンニング工程と、

パターンニングされた前記カーボンナノチューブ構造体層を、基体に転写する転写工程と、

を含むことを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【0193】

当該応用例では、既述のカーボンナノチューブデバイスの製造方法において基体となっている部分が仮基板であり、該仮基板の表面に一旦カーボンナノチューブ構造体層をパターンニングした後、所望とする基体に転写するものである。また、転写工程において、当該仮基板から中間転写体表面にパターンニングされたカーボンナノチューブ構造体層を一旦転写し、さらに所望とする基体（第2の基体）に転写する構成としても構わない。

【0194】

当該応用例において使用可能な仮基板としては、[カーボンナノチューブデバイス]の項で説明した基体と同様の材質のものが使用可能であり、好ましいものである。ただし、転写工程における転写適性を考慮すると、少なくとも1つの平面を有することが望まれ、平板状であることがより好ましい。

【0195】

当該応用例において使用可能な基体あるいは中間転写体としては、粘着剤を保持した粘着面、あるいは保持し得る面を有することが必要であり、セロファンテープ、紙テープ、布テープ、イミドテープのような一般的なテープは勿論使用可能である。また、これらテープのような可撓性ないし柔軟性を有する材料以外の硬質の材料からなるものであっても構わない。粘着剤を保持していない材料の場合には、保持し得る面に粘着剤を塗りつけた上で、これを粘着面として、通常のテープと同様に使用することができる。

【0196】

勿論、当該応用例のカーボンナノチューブデバイスの製造方法は、前記基体あるいは中間転写体として、可撓性ないし柔軟性を有する基板を用いた場合に、特に有効である。可撓性ないし柔軟性を有する基板は、材質上および取り扱い上、前記塗布工程、架橋工程およびパターンニングの操作を為すのが困難な場合が多いため、既述のカーボンナノチューブデバイスの製造方法を適用するのが困難な場合がある。その点、当該応用例によれば、これらの操作に適した材料・形状のものを仮基板として選択しておけば、可撓性ないし柔軟性を有する基板にこれら操

作を施さずに、最後に仮基板から転写しさえすれば、本発明のカーボンナノチューブデバイスを容易に製造することができる。

【0197】

なお、基体の表面にカーボンナノチューブ構造体層が担持された状態のもの（この状態も勿論、カーボンナノチューブデバイスの範疇に含まれる。）を用意し、デバイスを構成する所望の第2の基体（例えば筐体）の表面に基体ごと貼付けて、カーボンナノチューブデバイスを製造することもできる。

【0198】

あるいは、仮基板（もしくは中間転写体）の表面にカーボンナノチューブ構造体層が担持されたカーボンナノチューブ転写体を用いて、デバイスを構成する基体の表面に前記カーボンナノチューブ構造体層だけを転写し、仮基板（もしくは中間転写体）を除去するようにすれば、利用者は架橋工程を省略しても、デバイスを作製できるようになる。なお、ここではプロセス上中間転写体がカーボンナノチューブ転写体の仮基板となる場合があるが、カーボンナノチューブ転写体自体としては区別する必要はないので、この場合も含むものとする。

【0199】

カーボンナノチューブ転写体を用いると、仮基板の表面に架橋された状態でカーボンナノチューブ構造体層が担持されているため、その後の取り扱いが極めて簡便になり、カーボンナノチューブデバイスの製造は極めて容易に行うことができるようになる。仮基板の除去方法は、単純な剥離、化学的に分解、焼失、熔融、昇華、溶解させる等適宜選択できる。

【0200】

当該応用例のカーボンナノチューブデバイスの製造方法において、塗布工程、架橋工程およびパターニング工程の操作は、塗布や硬化、パターニング等の対象が基体から仮基板に代わることを除き、既述のカーボンナノチューブデバイスの製造方法と同様の操作である。異なるのは、パターニング工程に引き続き、転写工程の操作が行われる点である。以下、転写工程について、図2を用いて説明する。

【0201】

ここで図 2 は、本応用例のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の一例を説明するための、製造工程中の仮基板および基体の模式断面図である。図中、22 は仮基板、24 はカーボンナノチューブ構造体層、28 は基体である。なお、カーボンナノチューブ構造体層 24 は、図 1 におけるカーボンナノチューブ構造体層 14 と同様の構成である。

【0202】

まず、既述の塗布工程、架橋工程およびパターニング工程の操作を経ることで、図 2 (a) に示すように、仮基板 22 表面にカーボンナノチューブ構造体層 24 が形成されたものを作製する。

次に、図 2 (b) に示すように、例えば粘着テープの如き基体 28 を用意して、その粘着面をカーボンナノチューブ構造体層 24 が形成された仮基板 22 側に向けて、基体 28 を矢印 X 方向に移動させて、図 2 (c) に示すように、両者を貼り合わせる。

【0203】

そして、図 2 (d) に示すように、基体 28 を矢印 Y 方向に移動させて、カーボンナノチューブ構造体層 24 が形成された仮基板 22 から剥離すると、仮基板 22 表面に形成されていたカーボンナノチューブ構造体層 24 が、基体 28 の粘着面に転写する。

【0204】

以上のようにして、仮基板 22 を介して、基体 28 にカーボンナノチューブ構造体層 24 がパターニングされ、本発明のカーボンナノチューブデバイスが製造される。

かかる応用例のカーボンナノチューブデバイスの製造方法は、デバイスの基体として、そのまま本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法を適用し難い材質および／または形状のものの場合に、特に有効である。

【0205】

例えば、前記架橋工程で、塗布後の前記溶液を硬化するために加熱する温度が、デバイスの基体にしようとしている材料の融点ないしガラス転移点以上となってしまう場合に、上記本発明の応用例は有効である。このとき、前記加熱温度を

前記仮基板の融点よりも低く設定することで、硬化のために必要な加熱温度を確保することができ、適切に本発明のカーボンナノチューブデバイスを製造することができる。

【0206】

具体的な各温度、材料等は、前記加熱温度により異なるため一概には言えないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド等の樹脂材料や樹脂材料を含む可撓性ないし柔軟性を有する各種材料は、比較的融点ないしガラス転移点が低いため、これを前記基体にする本応用例を適用することで、融点ないしガラス転移点が低いことによる制約から解放される。したがって、これら樹脂材料を前記転写体に適用することは、本応用例によるメリットを生かし得る点で好適である。一方、シリコン、酸化亜鉛、サファイヤ等の無機材料は比較的融点が高いため、前記仮基板に適している。

【0207】

また、例えば、前記パターンニング工程が、前記仮基板表面における前記所望のデバイスに応じたパターン以外の領域のカーボンナノチューブ構造体層に、ドライエッチングを行うことで、当該領域のカーボンナノチューブ構造体層を除去し、前記カーボンナノチューブ構造体層を前記所望のデバイスに応じたパターンにパターンニングする工程であるとき、デバイスの基体にしようとしている材料が、前記パターンニング工程で行うドライエッチングに対して耐性を有しない場合に、上記本発明の応用例は有効である。このとき、前記仮基板にドライエッチングに対して耐性を有する材料を用いることで、前記仮基板にパターンニングする工程の操作に対する耐性を確保することができ、適切に本発明のカーボンナノチューブデバイスを製造することができる。

【0208】

具体的な耐性、材料等は、ドライエッチングのガス種、強度、時間、温度、圧力等の条件により異なるため一概には言えないが、樹脂材料は比較的耐性が低いため、これを前記基体とした場合に、本応用例を適用することで、耐性が低いことによる制約から解放される。したがって、樹脂材料を前記基体に適用することは、本応用例によるメリットを生かし得る点で好適である。一方、無機材料は比

較的耐性が高いため、前記仮基板に適している。また、可撓性ないし柔軟性を有する材料は一般に当該耐性が低いため、これを前記基体に適用することは、本応用例によるメリットを生かし得る点で好適である。

【0209】

さらに、例えば、前記パターニング工程として、前記仮基板表面における前記所望のデバイスに応じたパターンの領域のカーボンナノチューブ構造体層の上に、レジスト層を設けるレジスト層形成工程と、前記仮基板の前記カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が積層された面に、エッチング液を接液させることで、前記領域以外の領域で表出しているカーボンナノチューブ構造体層を除去する除去工程と、を含むとき、前記パターニング工程で用いるエッチング液に対して、前記基体は耐性を有しないが、前記仮基板は耐性を有する場合に、上記本発明の応用例は有効である。このとき当該デバイスの基体を本応用例における基体とし、前記仮基板に前記エッチング液に対して耐性を有する材料を用いることで、前記仮基板にパターニングする工程の操作に対する耐性を確保することができ、適切に本発明のカーボンナノチューブデバイスを製造することができる。

【0210】

具体的な耐性、材料等は、用いるエッチング液の種類、濃度、温度、接液時間等の条件により異なるため一概には言えない。例えば、エッチング液が酸性であり、酸に弱いアルミニウム等の材料をデバイスの基体としたい場合に、これを前記基体にし、酸に耐性のあるシリコン等の材料を前記仮基板にして本応用例を適用することで、耐性が低いことによる制約から解放される。その他、エッチング液の液性により一概には言えないが、既述の通りエッチング液に対する耐性が低い材料を前記基体にするすることで、耐性が低いことによる制約から解放される。

【0211】

さらに別の態様として、カーボンナノチューブ構造体層 24 を担持する基体を、よりハンドリングしやすいデバイスとするために、第 2 の基体に貼り付けて、本発明のカーボンナノチューブデバイスおよびこれを用いた装置を構成しても良い。第 2 の基体としては、物性的に剛体であっても、可撓性ないし柔軟性であってもよいし、形状的にも球体、凹凸形状等多様な形状のものを選択することがで

きる。

【0212】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0213】

〔実施例1〕

図1に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の流れにより、カーボンナノチューブデバイスを製造した。なお、本実施例の説明においては、図1の符号を用いる場合がある。

【0214】

(A) 塗布工程

(A-1) 架橋塗布液の調製

(付加工程)

①カルボキシル基の付加・・・カーボンナノチューブカルボン酸の合成

多層カーボンナノチューブ粉末（純度90%、平均直径30nm、平均長さ3μm；サイエンスラボラトリー製）30mgを濃硝酸（60質量%水溶液、関東化学製）20mlに加え、120℃の条件で還流を20時間行い、カーボンナノチューブカルボン酸を合成した。以上の反応スキームを図3に示す。なお、図3中カーボンナノチューブ（CNT）の部分は、2本の平行線で表している（反応スキームに関する他の図に関しても同様）。

【0215】

溶液の温度を室温に戻したのち、5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した。回収した沈殿物を純水10mlに分散させて、再び5000rpmの条件で15分間の遠心分離を行い、上澄み液と沈殿物とを分離した（以上で、洗浄操作1回）。この洗浄操作をさらに5回繰り返し、最後に沈殿物を回収した。

【0216】

回収された沈殿物について、赤外吸収スペクトルを測定した。また、比較のた

め、用いた多層カーボンナノチューブ原料自体の赤外吸収スペクトルも測定した。両スペクトルを比較すると、多層カーボンナノチューブ原料自体においては観測されていない、カルボン酸に特徴的な 1735 cm^{-1} の吸収が、前記沈殿物の方には観測された。このことから、硝酸との反応によって、カーボンナノチューブにカルボキシル基が導入されたことがわかった。すなわち、沈殿物がカーボンナノチューブカルボン酸であることが確認された。

【0217】

また、回収された沈殿物を中性の純水に添加してみると、分散性が良好であることが確認された。この結果は、親水性のカルボキシル基がカーボンナノチューブに導入されたという、赤外吸収スペクトルの結果を支持する。

【0218】

②エステル化

上記工程で調製されたカーボンナノチューブカルボン酸 30 mg を、メタノール（和光純薬製） 25 ml に加えた後、濃硫酸（98質量%、和光純薬製） 5 ml を加えて、 65°C の条件で還流を6時間行い、メチルエステル化した。以上の反応スキームを図4に示す。

【0219】

溶液の温度を室温に戻したのち、ろ過して沈殿物を分離した。沈殿物は、水洗した後回収した。回収された沈殿物について、赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、エステルに特徴的な 1735 cm^{-1} および $1000\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の領域における吸収が観測されたことから、カーボンナノチューブカルボン酸がエステル化されたことが確認された。

【0220】

（混合工程）

上記工程で得られたメチルエステル化したカーボンナノチューブカルボン酸 30 mg を、グリセリン（関東化学製） 4 g に加え、超音波分散機を用いて混合した。さらに、これを粘度調整剤としてのメタノール 4 g に加え、架橋塗布液（1）を調製した。

【0221】

(A-2) 基体の表面処理工程

基体 12 としてのシリコンウエハー（アドバンテック製、76.2 mm ϕ （直径 3 インチ）、厚さ 380 μ m、表面酸化膜の厚さ 1 μ m）を用意した。この上に塗布する架橋塗布液（1）と、当該シリコンウエハーとの吸着性を上げるために、アミノプロピルトリエトキシシランにより、シリコンウエハーの表面処理を行った。

【0222】

アミノプロピルトリエトキシシランによる表面処理は、密閉したシャーレ内で、上記シリコンウエハーをアミノプロピルトリエトキシシラン（アルドリッチ社製）50 μ l の蒸気に 3 時間程度晒すことで行った。

なお、比較のために、表面処理を施さないシリコンウエハーも、別途用意した。

【0223】

(A-3) 塗布工程

工程（A-1）で調製された架橋塗布液（1 μ l）を、表面処理が施されたシリコンウエハー表面にスピncer（ミカサ社製、1H-DX2）を用い、100 rpm, 30 秒の条件で塗布した。表面処理を施さない比較のためのシリコンウエハーについても、同様にして塗布を行った。

【0224】

(B) 架橋工程

架橋塗布液を塗布した後、当該塗布膜が形成されたシリコンウエハー（基体 12）を、200℃で 2 時間加熱し塗布膜を硬化し、カーボンナノチューブ構造体層 14 を形成した（図 1（a））。なお、比較のため表面処理を施さない比較のためのシリコンウエハーについても、同様にして塗布膜を硬化した。反応スキームを図 5 に示す。

【0225】

得られたカーボンナノチューブ構造体層 14 の状態を光学顕微鏡で確認したところ、極めて均一な硬化膜となっていた。これに対して、比較のため表面処理を施さない比較のためのシリコンウエハーに形成されたカーボンナノチューブ構造

体層についても、同様に光学顕微鏡で確認したところ、表面処理を施したものに比して、若干劣るものの、十分に均一な硬化膜となっていた。

表面処理を施した撮影されたシリコンウエハーに形成されたカーボンナノチューブ構造体層 14 の光学顕微鏡写真 (2500 倍) を図 6 に示す。なお、写真の倍率は、写真の引き伸ばしの程度等により、多少の誤差が生じている。

【0226】

(C) パターニング工程

(C-1) レジスト層形成工程

カーボンナノチューブ構造体層 14 が形成されたシリコンウエハー 12 (表面処理を施したもの) の当該カーボンナノチューブ構造体層 14 側の表面に、スピナー (ミカサ社製、1H-DX2) を用い、レジスト剤 (長瀬産業製、NPR9710、粘度 50 mPa・s) を、2000 rpm、20 秒の条件で塗布し、ホットプレートにより 2 分間、100℃で加熱して製膜させて、レジスト層 16 を形成した (図 1 (b))。

【0227】

なお、レジスト剤 NPR9710 の組成は、以下の通りである。

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 50～80 質量%
- ・ノボラック樹脂: 20～50 質量%
- ・感光剤: 10 質量%未満

【0228】

カーボンナノチューブ構造体層 14 およびレジスト層 16 が形成されたシリコンウエハー 12 の当該レジスト層 16 側の表面に、マスクアライナー (ミカサ製水銀灯、MA-20、波長 436 nm) を用いて、光量 12.7 mW/cm²、4 秒の条件で、図 7 に示す形状に露光した。ここで、図 7 は、残存させるレジスト層 16 の形状を説明するための、カーボンナノチューブ構造体層 14 およびレジスト層 16 が形成されたシリコンウエハー 12 の当該レジスト層 16 側から見た拡大平面図であり、30 はレジスト層 16 表面の露光部位である。露光部位 30 は、本実施例における「所定のパターン」の形状 (電極形状) を有している。

【0229】

さらに、露光されたシリコンウエハー 12 をホットプレートにより 1 分間、110℃で加熱した後、放冷し、現像液として東京応化工業製 NMD-3（テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド 2.38 質量%）を用い、現像機（AD-1200 滝沢産業）により現像を行った（図 1（c））。このとき、レジスト層 16 が所定のパターンの形状（図 7 における露光部位 30 の形状）に形成されていることを、光学顕微鏡観察により確認した。

【0230】

（C-2）除去工程

以上のようにしてレジスト層 16 が所定のパターンの形状に形成されたシリコンウエハー 12 を、UV アッシャー（エキシマ真空紫外線ランプ、アトム技研製、EXM-2100BM、波長 172 nm）により、混合ガス（酸素 10 mL/min、窒素 40 mL/min）中 200℃で加熱し、5 時間紫外線（172 nm）を照射することで酸素ラジカルを発生させカーボンナノチューブ構造体層 14 におけるレジスト層 16 で保護されていない部分を除去した。その結果、図 8 に示すように、レジスト層 16 で覆われた状態でカーボンナノチューブ構造体層 14 が前記「所定のパターン」の形状に形成された（図 1（d））。

【0231】

ここで、図 8 は、当該除去工程後のシリコンウエハー 12 のレジスト層 16 側から見た拡大平面図であり、レジスト層 16 は、図に現れないカーボンナノチューブ構造体層 14 を介して基体 12 の表面に残存している。

【0232】

（C-3）レジスト層除去工程

上記「所定のパターン」の形状に形成されたカーボンナノチューブ構造体層 14 の上層として残存しているレジスト層 16 を、アセトンで洗い流すことにより洗浄して除去し（図 1（e））、実施例 1 のカーボンナノチューブデバイスを得た。当該カーボンナノチューブデバイスは、そのままプリント基板として機能するものである。

【0233】

得られたカーボンナノチューブデバイスの表面を光学顕微鏡観察により確認し

たところ、図 9 に示すように、カーボンナノチューブ構造体層 14 (14 a および 14 b を含む。以下、特に指定のある場合を除いて同様。) が、前記「所定のパターン」の形状に形成されていることを確認した。ここで、図 9 は、得られたカーボンナノチューブデバイスの表面の拡大平面図である。

得られた実施例 1 のカーボンナノチューブデバイスについて、カーボンナノチューブ構造体層 14 の膜厚を表面形状測定器 D e k t a k 3 0 3 0 (日本真空技術株式会社製) で測定したところ、500 nm であった。

【0234】

次にピコアンメータ 4140B (ヒューレットパッカード製) を使って、直流電流-電圧特性測定を 2 端子法で行い、得られた実施例 1 のカーボンナノチューブデバイスにおけるカーボンナノチューブ構造体層 14 の直流導電率を求めた。その結果、導電率は $17 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

【0235】

[実施例 2]

上記実施例 1 で得られたカーボンナノチューブデバイスにおける電極として機能するカーボンナノチューブ構造体層 14 (図 9 における 14 a および 14 b の対向する端部) に、図 10 に示すように、LED (スタンレー電気社製 DB1111C) 32 を銀ペースト 34 a, 34 b で実装した。

【0236】

また、カーボンナノチューブ構造体層 14 a および 14 b の他方の端部には、不図示の電源装置に接続する不図示のリード線を銀ペースト 34 c, 34 d で接続してこれを電極端子とし、実施例 2 のカーボンナノチューブデバイスを得た。ここで、図 2 は実施例 2 のカーボンナノチューブデバイス表面の拡大平面図である。

前記電源装置で、前記電極端子に電圧を印加したところ、3.3 V で LED 32 が点灯した。この結果から、回路形成が行われていることが確認された。

【0237】

[比較例 1]

多層カーボンナノチューブ粉末 (純度 90%、平均直径 30 nm、平均長さ 3

μm ;サイエンスラボラトリー製) 10 mg を、イソプロピルアルコール 20 g に分散させた。この分散液は、分散性が極めて悪く、塗料としての性状を保持し得ないものであった。

【0238】

得られた分散液を、パスツールピペットで実施例 1 と同様のシリコンウエハー上に 0.1 ml 程度滴下して展開し、100℃程度で 10 分間加熱することで、架橋させていない多層カーボンナノチューブの堆積物 (比較例 1 のカーボンナノチューブデバイス) を得た。得られた堆積物は、10 倍～20 倍程度の光学顕微鏡による観察では、凝集体として島状に分離しており、膜状を呈していないことが確認された。このことから、架橋構造を含まない本比較例の分散液ないし堆積物が、成膜性に劣り、塗料ないし塗布膜として機能し得ないことがわかる。

【0239】

(検証実験)

実施例 1 のカーボンナノチューブデバイスと、比較例 1 で得られた堆積物 (比較例 1 のカーボンナノチューブデバイス) について、電気伝導特性の比較を行った。なお、両者とも、各実施例・比較例に記された方法と同様の方法で、SiO₂/Si 基板上に 1 μm 程度の厚さでカーボンナノチューブ構造体層あるいは堆積物層を改めて成膜したものを、本検証実験に供した。

【0240】

それぞれ、形成された膜に対して、ギャップ間隔 350 μm で 2 つの金電極を蒸着し、ピコアンメータ 4140B (ヒューレットパッカー製) を使って 2 端子法で、直流導電率の測定を行った。図 11 に電流-電圧特性測定結果を示す。実施例 1 では、5 V で 0.8 A 程度電流が流れるのに対し、比較例 1 では 3×10^{-4} A 程度と、実施例 1 の方が 3 桁以上電流を多く流せることが分かった。

【0241】

さらに、比較例 1 では 6.4×10^{-4} A (6.0 V) 程度まで電流を流すと、急速に電流が減少することが分かった。これは、カーボンナノチューブ相互の重なり合った部分で、実施例 1 のカーボンナノチューブ構造体層のように化学結合されていないために生じる抵抗により発熱し、カーボンナノチューブ相互の重な

り合いによる電氣的接続が、一部失われてしまうためであると考えられる。

【0242】

[実施例3]

図2に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法（応用例）の流れにより、カーボンナノチューブデバイスを製造した。なお、本実施例の説明においては、図2の符号を用いる場合がある。

【0243】

(A) 塗布工程 (B) 架橋工程 (C) パターニング工程

実施例1と同様の方法で、(A) 塗布工程、(B) 架橋工程および(C) パターニング工程の操作を行い、図2(a)の状態のものを作製した。なお、本実施例においては、実施例1で用いたシリコンウエハーは仮基板22に相当し、その表面に所定のパターン状（図9のカーボンナノチューブ構造体層14の形状）に形成されたものが、カーボンナノチューブ構造体層24に相当する。

【0244】

(D) 転写工程

カーボンナノチューブ構造体層24が形成されたシリコンウエハーは仮基板22の、当該カーボンナノチューブ構造体層24側の表面に、イミドテープ（パマセル社製、19mm×40mm、厚さ30 μ m、耐熱温度180℃）の粘着面を水平に貼り付け、当該イミドテープ上にガラス板を置き、カーボンナノチューブ構造体層24全面に圧力をかけ圧着させた（図2(b)および(c)）。

【0245】

その後、イミドテープをシリコンウエハー12から剥離させることにより、カーボンナノチューブ構造体層24をイミドテープに転写させた。得られたもの（カーボンナノチューブ転写体）は、基体がイミドテープであることを除き、実施例1のカーボンナノチューブデバイスと同様の構成（図9）のものであった。

【0246】

この得られたカーボンナノチューブ転写体を、転写された面を上にし、イミドテープごとOHPシート（第2の基体）に貼り付け、実施例2と同様にして、LED（スタンレー電気社製 DB1111C）42を銀ペースト44a, 44b

で実装し、不図示の電源装置に接続する不図示のリード線を銀ペースト 44c, 44d で接続してこれを電極端子とし、図 12 に示す構造の実施例 3 のカーボンナノチューブデバイスを得た。ここで図 12 は、実施例 3 のカーボンナノチューブデバイス表面の拡大平面図である。

【0247】

前記電源装置で、前記電極端子に電圧を印加したところ、10V で LED 42 が点灯した。この結果から、回路形成が行われていることが確認された。また、図 12 における、破線 L の部分を頂点に、半径 10mm のアールをつけて 180° 折り曲げた後、同様に電圧を印加したところ、折り曲げる前と何ら変わらず、10V で LED 42 が点灯した。この結果、本実施例のカーボンナノチューブデバイスは、フレキシビリティに富むものであることがわかる。

【0248】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、カーボンナノチューブの電気的あるいは物理的な各種特性を効果的に生じさせることが可能なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法を提供することができる。特に、本発明によれば、基板等の基体表面に、微細でかつ任意の形状に金属配線や電気部品を配置することが可能なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の一例を説明するための基体表面の模式断面図であり、製造工程添って (a) ~ (e) の順に示したものである。

【図 2】 本発明のカーボンナノチューブデバイスの製造方法の応用例を説明するための基体表面の模式断面図であり、製造工程添って (a) ~ (d) の順に示したものである。

【図 3】 実施例 1 中の (付加工程) におけるカーボンナノチューブカルボン酸の合成の反応スキームである。

【図 4】 実施例 1 中の (付加工程) におけるエステル化の反応スキームで

ある。

【図 5】 実施例 1 中の（架橋工程）におけるエステル交換反応による架橋の反応スキームである。

【図 6】 実施例 1 において、（架橋工程）の操作を経て得られたカーボンナノチューブ構造体層の光学顕微鏡写真（2500倍）である。

【図 7】 実施例 1 のパターンニング工程において、残存させるレジスト層の形状を説明するための、カーボンナノチューブ構造体層およびレジスト層が形成されたシリコンウエハーの当該レジスト層側から見た拡大平面図である。

【図 8】 実施例 1 における除去工程後のシリコンウエハーのレジスト層側から見た拡大平面図である。

【図 9】 実施例 1 のカーボンナノチューブデバイス表面の拡大平面図である。

【図 10】 実施例 2 のカーボンナノチューブデバイス表面の拡大平面図である。

【図 11】 実施例 1 で形成されたカーボンナノチューブ構造体層、および、比較例 1 で形成された堆積物の層についての、電流－電圧特性測定結果を示すグラフである。

【図 12】 実施例 3 のカーボンナノチューブデバイス表面の拡大平面図である。

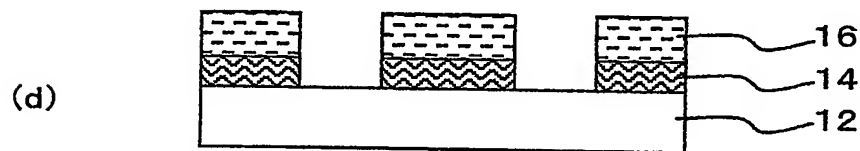
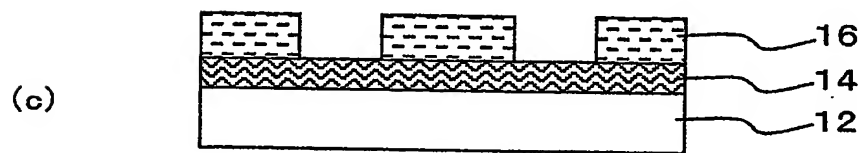
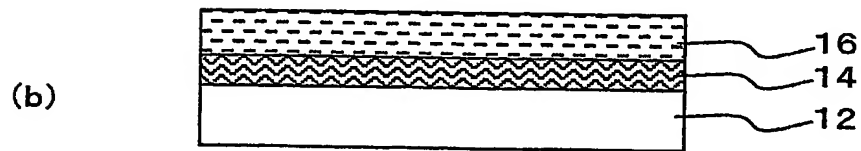
【符号の説明】

12、28：基体、 14、24：カーボンナノチューブ構造体層、 16：レジスト層、 22：仮基板、 30：露光部位、 32：LED、 34a、34b、34c、34d、44a、44b、44c、44d：銀ペースト

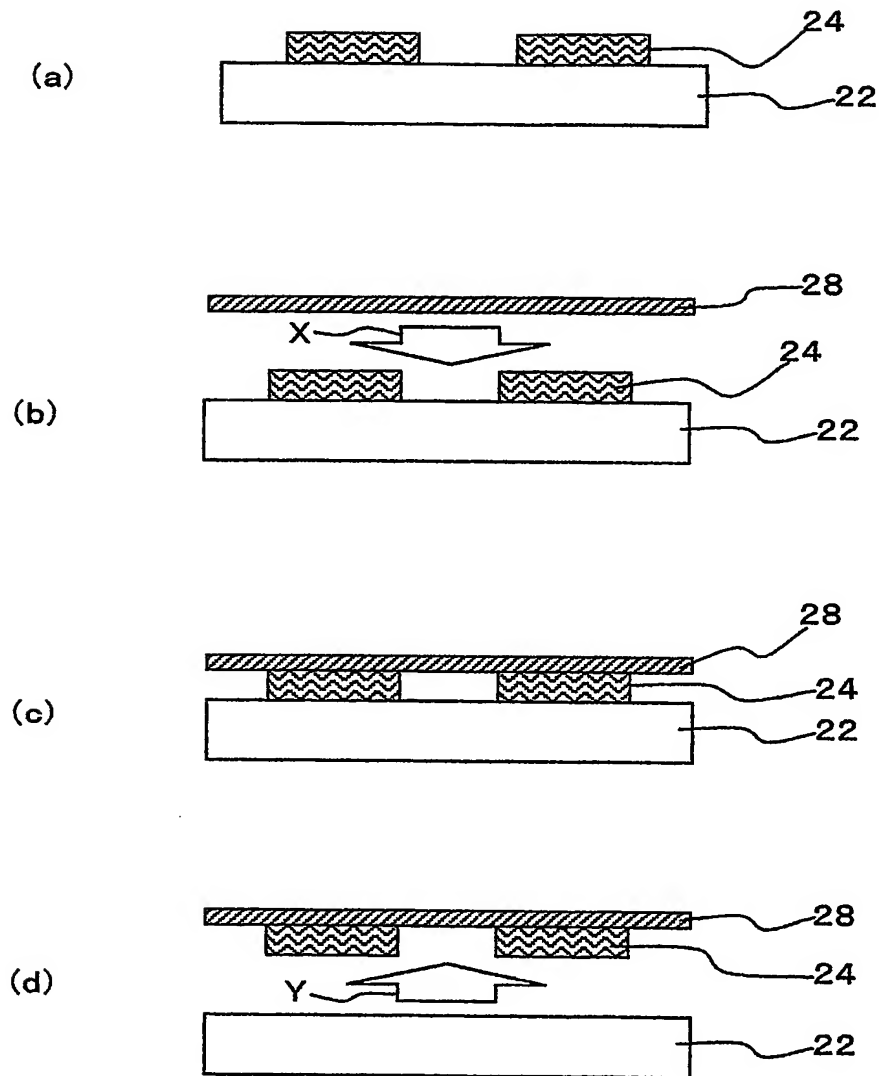
【書類名】

図面

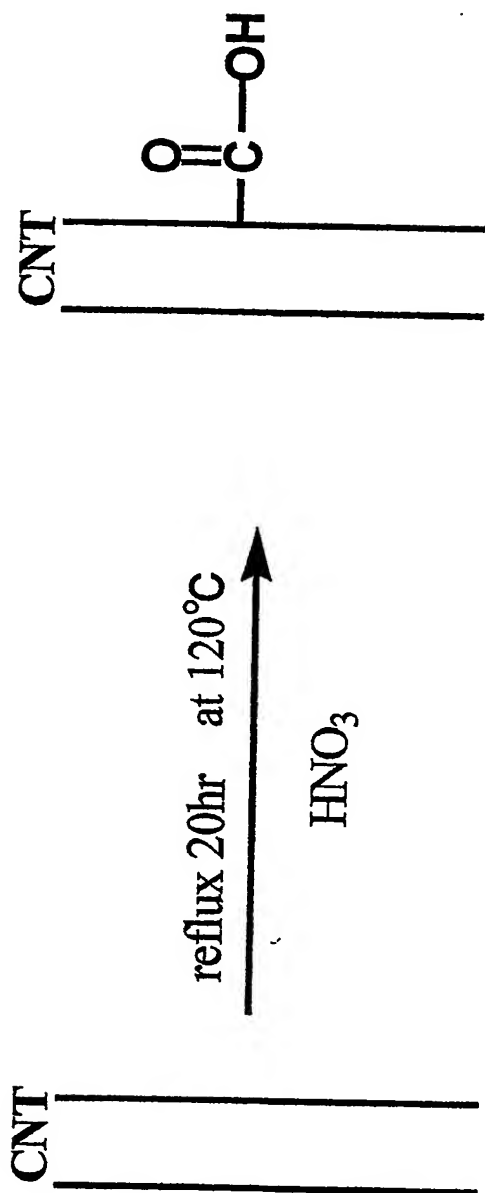
【図 1】



【図 2】

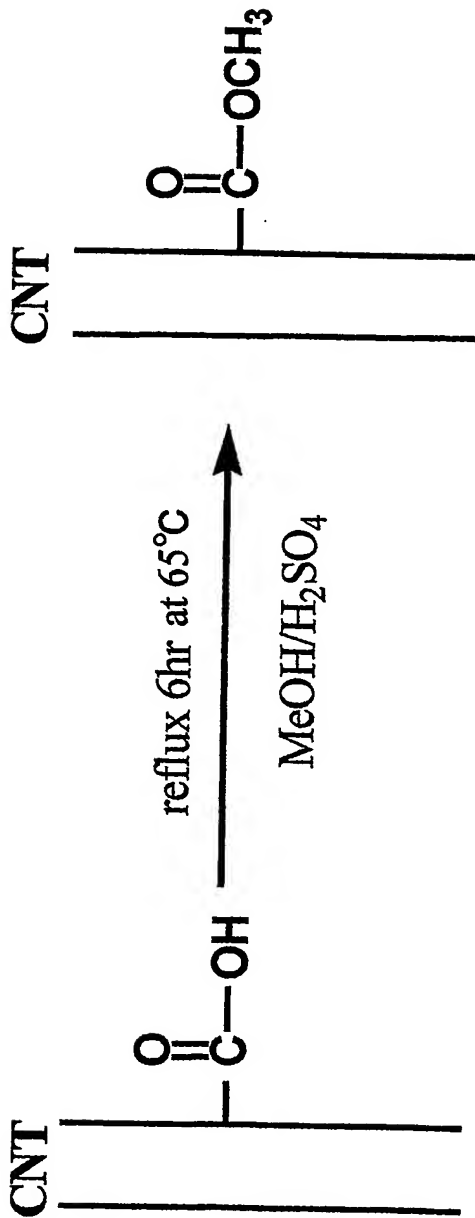


【図 3】



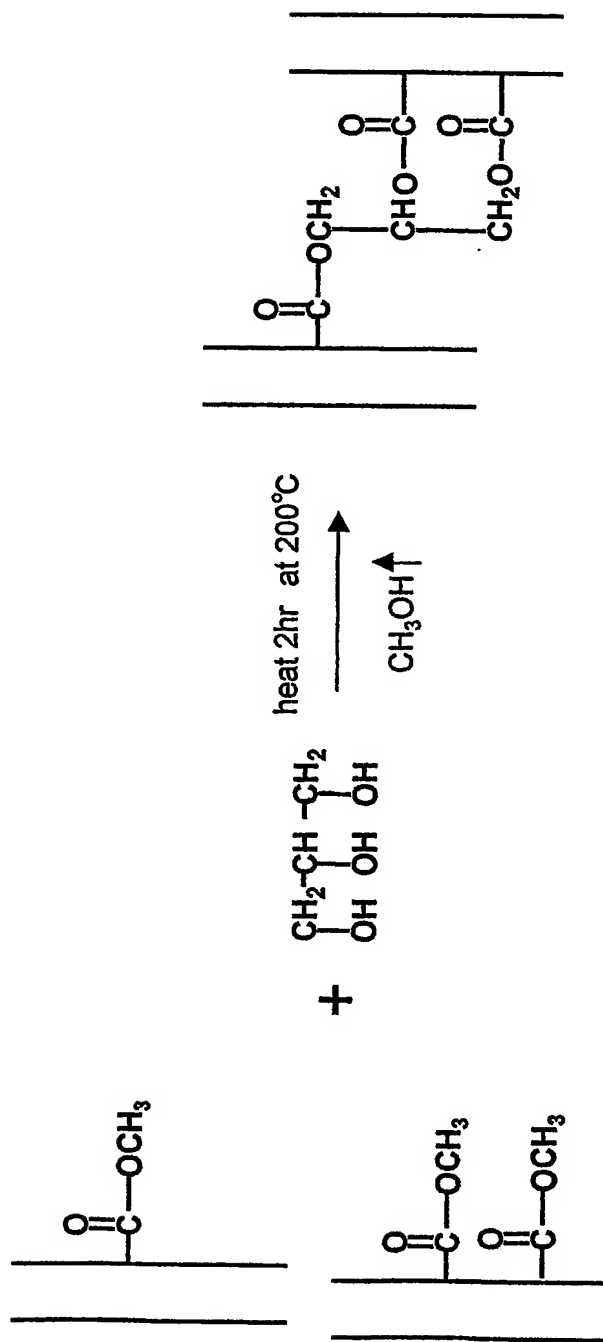
カーボンナノチューブへのカルボキシル基導入反応スキーム

【図 4】



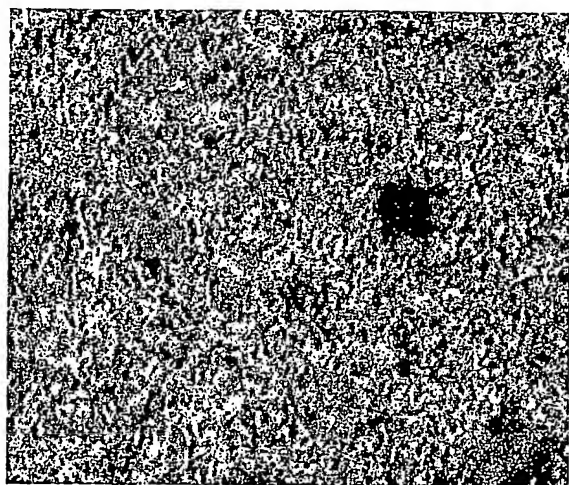
カーボンナノチューブカルボン酸のメチルエステル化反応スキーム

【図 5】



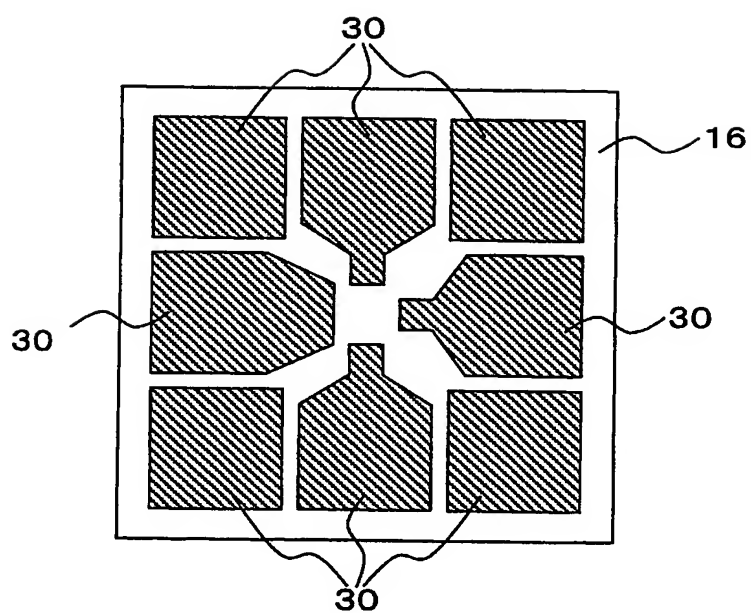
エステル交換によるカーボンナノチューブカルボン酸メチルエステルとグリセリンとの重合反応スキーム

【図 6】

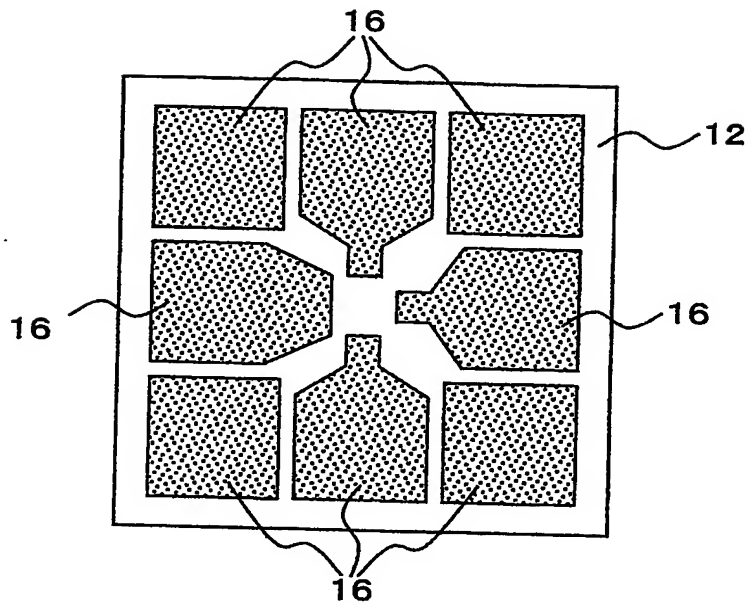


倍率 ×2500

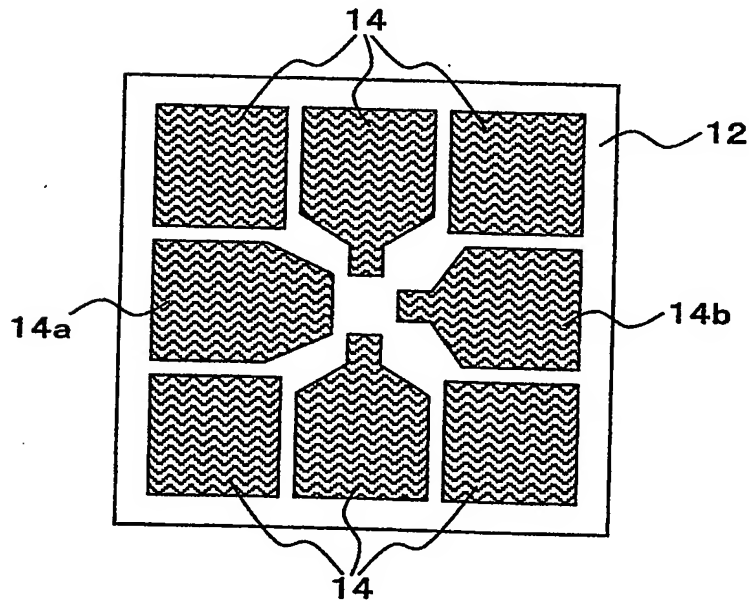
【図 7】



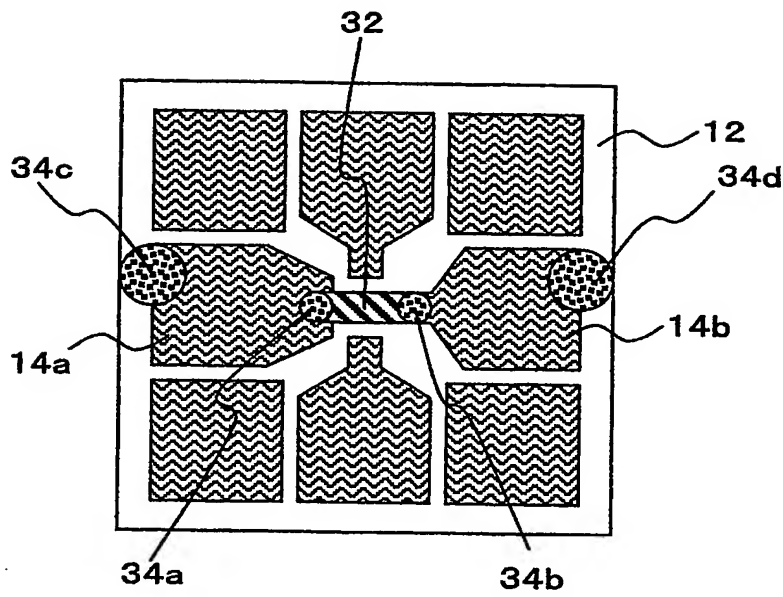
【図 8】



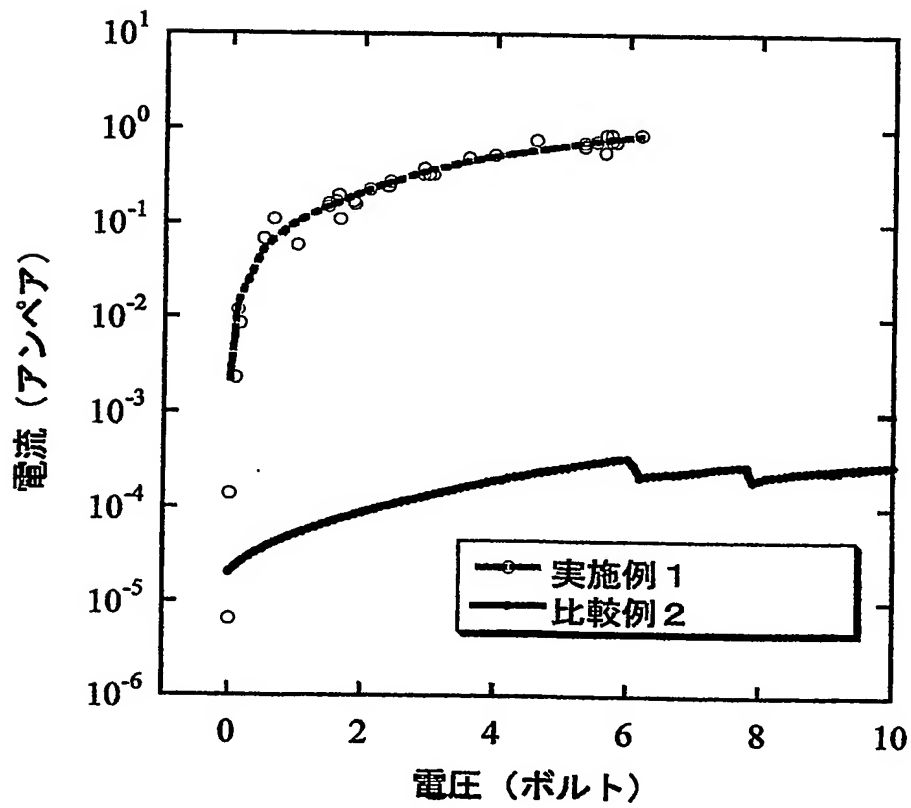
【図 9】



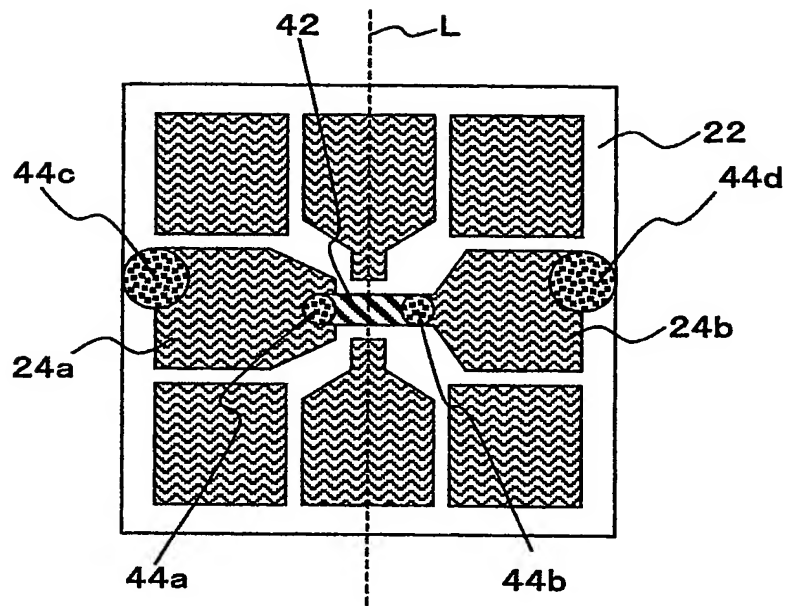
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノチューブの電氣的あるいは物理的な各種特性を効果的に生じさせることが可能なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 基体 12 の表面に、少なくとも、複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層 14 が、任意のパターンで形成されてなるカーボンナノチューブデバイス、並びに、基体 12 の表面に、官能基を有するカーボンナノチューブ、及び、前記官能基と架橋反応を起こす架橋剤を含む溶液を塗布する塗布工程と、塗布後の前記溶液を硬化して、前記複数のカーボンナノチューブが相互に架橋した網目構造を構成するカーボンナノチューブ構造体層 14 を形成する架橋工程と、カーボンナノチューブ構造体層 14 を所望のパターンにパターニングするパターニング工程と、を含むカーボンナノチューブデバイスの製造方法である。

【選択図】 図 9

特願 2 0 0 3 - 1 5 5 4 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社